LE

JOURNAL

DE

PHYSIQUE

Fondé par J.-Ch. d'ALMEIDA

ET LE

RADIUM

Fondé par Jacques DANNE

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Subventionnée par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement

ANNÉE 1941

TOME II — SÉRIE VIII

SOCIÉTÉ JOURNAL DE PHYSIQUE, ÉDITEUR

Administration :
12, place de Laborde, PARIS-VIII[e]
Téléphone : LABORDE 23-38

Rédaction :
10, rue Vauquelin, PARIS-V[e]
Téléphone : GOBELINS 11-02

TABLE DES ARTICLES DU TOME II

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

ÉDITORIAL

Dans sa séance du 25 novembre 1940, le Conseil de la Société française de Physique s'est occupé de la situation du *Journal de Physique*. La Société par actions « *Journal de Physique* » devait, avant le 18 décembre 1940, se conformer à la loi du 18 septembre 1940 sur les sociétés par actions. La Société française de Physique étant le plus gros actionnaire du Journal, le Conseil m'a désigné pour la représenter au Journal et, quelques jours après, le Conseil d'Administration du Journal me nommait son Président. Le *Journal de Physique* redevient donc effectivement l'organe de la Société française de Physique.

Depuis dix années, je suis Secrétaire général de la Société française de Physique, et j'ai reçu un grand nombre de lettres ou de communications verbales concernant le fonctionnement de notre Journal. La grande majorité de nos sociétaires était d'accord sur un certain nombre de points : articles trop souvent illisibles, auteurs n'appartenant pas à la Société française de Physique, défaut presque complet d'une documentation sous forme de mises au point, etc. Il nous suffira de tenir compte de ces desiderata pour rendre à notre Journal l'utilité qu'il doit avoir et lui faire remplir son rôle : renseigner nos membres et abonnés de France et de l'étranger, d'une part sur les travaux originaux français, d'autre part, à l'aide de mises au point, sur l'état d'avancement de telle ou telle question.

Chaque numéro contiendra une telle mise au point, quelquefois sous la forme d'une conférence, comme c'est le cas pour le présent numéro. A côté de ces mises au point, nous continuerons, dès que l'organisation aura pu être remise sur pied, une bibliographie dans la forme antérieure avec analyses un peu détaillées d'articles.

Les articles originaux seront autant que possible accessibles à la majorité de nos sociétaires; nous comptons revenir ainsi à la tradition du *Journal de Physique*. Dans le titre de notre Journal, on lit « Physique théorique et appliquée »; nous avons l'intention de parler de temps en temps des applications de la Physique. Nous imprimerons très volontiers des « notes de laboratoire » courtes et précises, sur un montage nouveau, sur une expérience de cours. Enfin, je tiendrai le plus compte des suggestions que nos sociétaires et abonnés pourront me faire pour rendre notre Journal clair et intéressant, pour lui garder son rang dans la diffusion de la pensée scientifique française.

E. DARMOIS,

Secrétaire général de la Société française de Physique,
Président du Conseil d'Administration du « Journal de Physique ».

QU'EST-CE QU'UN ION ÉLECTROLYTIQUE ? (1)

Par Eugène DARMOIS.
Professeur à la Sorbonne.

Sommaire. — On pourrait supposer que l'ion électrolytique est identique à l'ion cristallin. La discussion d'un certain nombre de propriétés des solutions électrolytiques (densité, conductibilité, nombres de transport, propriétés optiques, etc.) montre que, par suite des actions entre le soluté et le solvant, l'ion est solvaté. Il y aurait lieu de distinguer entre une hydratation chimique, calculable à l'aide de la densité et de la conductibilité, et une hydratation physique, beaucoup plus importante. Le nombre des molécules d'eau faisant ainsi cortège à l'ion semble dépendre du phénomène étudié. Avec certains phénomènes très sensibles, on décèle une action de l'ion qui s'étend, en solution étendue, sur plusieurs milliers de molécules d'eau.

L'eau pure est un mauvais conducteur de l'électricité; sa résistance spécifique est de l'ordre de 10^7 ohms-cm à 20° C; de même l'acide chlorhydrique liquéfié a une résistivité qui dépasse 10^8 à — 90° C. Si l'on mélange les deux liquides, ce qui est pratiquement réalisé dans les solutions aqueuses de gaz chlorhydrique, on obtient un liquide très conducteur; la résistivité d'une solution normale est de l'ordre de l'unité. Pour expliquer cet accroissement énorme de conductibilité, on a supposé depuis longtemps que l'acide chlorhydrique est dissocié en ions dans la solution aqueuse, les deux ions étant chargés d'électricités de signe contraire. Depuis Faraday, les différents auteurs ont admis des taux de dissociation de plus en plus élevés; en 1887, Arrhénius a supposé une dissociation très forte, complète en solution étendue; la théorie actuelle des électrolytes forts (sels, acides forts, bases fortes) suppose une dissociation totale à toutes concentrations. De même, les idées sur la nature des ions ont également fort évolué. Elles se sont précisées depuis qu'on admet le modèle atomique de Rütherford-Bohr et surtout depuis qu'on a montré que certains cristaux ont un réseau bâti avec des ions. Par exemple, le réseau du chlorure de sodium est constitué par un arrangement cubique régulier d'ions Na^+ et Cl^-. L'ion Na^+ est l'atome Na qui a perdu un électron; l'ion Cl^- est l'atome Cl qui a gagné un électron. Les études aux rayons X ont permis d'arriver à la notion de « rayon ionique ». Quand un atome perd des électrons, il devient plus petit et d'autant plus que le champ de son noyau est plus intense; l'inverse a lieu quand il gagne des électrons. On a donc supposé que la grandeur de la maille de l'iodure de lithium ILi, où Li^+ est petit et I^- gros, est déterminée par le contact des gros ions I^-, ce qui a permis de calculer la dimension de ces ions et de proche en proche pour les autres. Ce système de « rayons » est dû surtout à Goldschmidt en pratique et à Pauling en théorie. Nous verrons plus loin quelques valeurs de ces rayons.

Une première approximation consiste à admettre que ce sont les mêmes ions qui se trouvent dans le liquide. Elle est insuffisante et la plupart des propriétés des solutions électrolytiques ne peuvent s'expliquer que si l'on tient compte des réactions mutuelles des ions et du solvant. Cette influence réciproque des ions et du solvant formera le sujet principal de cette conférence.

1. **Les solvants et en particulier l'eau.** — Les solvants électrolytiques sont très nombreux : eau, alcools, cétones, nitriles, gaz liquéfiés, etc. Ce sont, en général, des liquides polaires; à cause de l'importance des solutions aqueuses, nous parlerons surtout de l'eau.

L'eau est un liquide possédant certaines anomalies (densité, chaleur spécifique, etc.) qui l'ont fait longtemps considérer comme un liquide « polymérisé ». Une conception plus voisine des idées actuelles a été présentée par J. Duclaux en 1912 [4]. A l'aide d'arguments purement physicochimiques, il montra que l'eau pouvait être considérée comme formée d'agrégats comprenant une dizaine de molécules arrangées comme dans la glace, ces agrégats étant dilués dans un liquide formant les trois quarts du volume total. La conception actuelle dérive des études aux rayons X. Elles ont permis de montrer que l'eau donne un diagramme de diffraction composé de trois anneaux concentriques d'intensité décroissante. L'enregistrement microphotométrique de ce diagramme est montré sur la figure 1, empruntée à un Mémoire de Morgan et Warren [8]. De ce diagramme on peut déduire, par des méthodes maintenant classiques, la répartition des molécules d'eau autour d'une molécule initiale prise comme centre. La figure 2, empruntée aux mêmes auteurs, donne cette répartition; les lignes tracées au bas de la figure indiquent l'emplacement des voisins immédiats dans la glace.

Dans un Mémoire important [1 *b*], Bernal et

(1) Conférence faite devant la Société française de Physique, le 7 juin 1941.

Fowler ont cherché quel arrangement moléculaire pouvait rendre compte de cette répartition de la

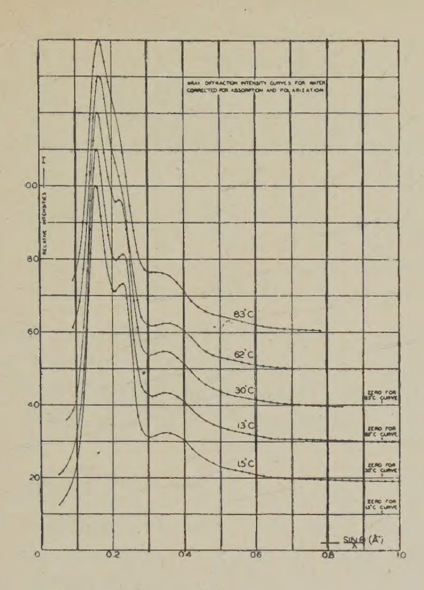


Fig. 1.

matière diffractante et ils ont proposé d'admettre que chaque molécule d'eau a quatre voisines à une distance de 2,8 Å, puis douze suivantes à 4,2 Å. Cet assemblage n'est pas compact, comme celui des atomes du mercure par exemple, mais assez « aéré »; l'assemblage compact aurait, pour l'eau, une densité de 1,85 environ. Morgan et Warren sont moins absolus que Bernal et Fowler; ils trouvent que le nombre de voisins immédiats d'une molécule donnée varie avec T, depuis 4,4 à 1°,5 C, jusqu'à 4,9 à 83° C. Le maintien d'une telle structure fait intervenir les propriétés polaires de l'eau. Le centre de gravité des charges + ne coïncide pas avec celui des charges — et l'on admet maintenant le modèle triangulaire de la molécule H_2O. La figure 3*a* représente le modèle suivant Bernal et Fowler.

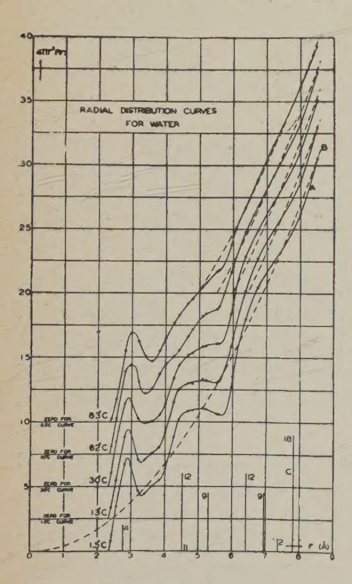


Fig. 2.

La molécule d'eau s'oriente dans un champ électrique; c'est ainsi qu'on explique, selon Debye, la constante diélectrique importante de l'eau : 80 à 20° C. L'eau s'orientera aussi au voisinage des ions. Leur champ peut atteindre des valeurs énormes. L'ion monovalent Na^+, de rayon 1 Å, possède à sa surface un champ de $4,8.10^6$ unités C.G.S.S. dans le vide. Un tel champ sera susceptible de fixer rigidement une molécule d'eau et probablement d'y amener des déformations considérables du système électronique. On doit s'attendre à une dissymétrie entre les ions + et —, la fixation étant différente, comme le montre la figure 3*b*.

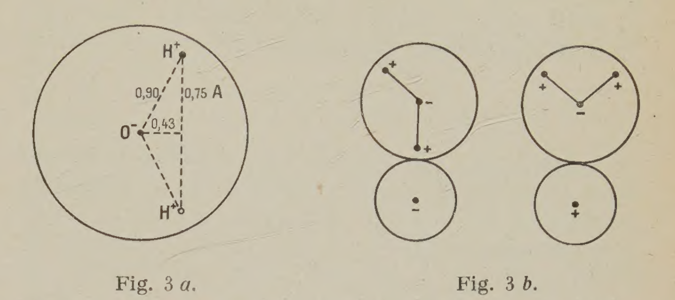


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*.

2. **Dimensions des ions électrolytiques.** — A la suite de R. Lorentz [7], on a tenté d'atteindre cette dimension en utilisant la *formule de Stokes.* Cette formule suppose que la force de frottement qui s'oppose au mouvement des ions est $6\pi\eta rv$; en l'égalant à la force électrique qh, on obtient la relation

$$\frac{Ur\eta}{z} = 8,15.10^{-9}, \qquad (1)$$

U, conductibilité équivalente de l'ion; z, valence; r, rayon; η, coefficient de frottement intérieur ou viscosité. Cette formule a déjà été discutée par de nombreux auteurs; la meilleure discussion semble celle d'Ulich [15]. En mettant à la place de η la viscosité du solvant pur et utilisant pour U la valeur U_∞ en solution infiniment diluée, on trouve des rayons comparables aux rayons cristallins (*voir* les Tableaux I et II). Mais les petits ions alcalins et alcalinoterreux apparaissent plus gros que les gros ions. On en a conclu qu'ils sont hydratés. Des singularités apparaissent pour les gros ions, par exemple l'ion K^+ et les halogènes; nous y revenons plus loin. Enfin les ions H^+ et OH^- sont nettement anormaux; leur mobilité exige un traitement spécial. Nous allons montrer que la formule de Stokes peut donner des renseignements sur l'hydratation, non comme l'a fait déjà Ulich, mais en combinant les données de mobilité avec celles résultant des densités des solutions.

3. **Densités des solutions.** — Elles ont déjà été considérées par Bernal et Fowler, mais sans relation avec les données tirées de (1), que Bernal et Fowler rejettent au contraire complètement.

La densité d'une solution permet de calculer le

volume total V occupé par le mélange de n_1 mol-g d'eau et de n_2 de soluté; on écrit

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2 ; \qquad (2)$$

les $\bar{v}$ sont les « volumes partiels » des thermodynamiciens et ils se déduisent de $V = f(n_1 n_2)$ par des méthodes classiques; en général, ils diffèrent nettement de ceux de l'eau pure et du soluté solide ou liquide. Par exemple $\bar{v}_2$ est négatif pour certains sels. Les calculs se simplifient en solution étendue; $\bar{v}_1$ tend vers le volume moléculaire de l'eau pure et $\bar{v}_2$ vers le volume apparent φ défini par la relation

$$\varphi = \frac{V - n_1 v_1}{n_2}. \qquad (3)$$

En pratique, les densités sont données pour des *titres* en soluté croissant à partir de zéro. Dans (3), on remplacera les v par les volumes rapportés à 1 g; on construira la fonction $\varphi(t_1 t_2)$ et l'on cherchera sa limite pour $t_2 = 0$, en multipliant par le P.M. du soluté, on aura ainsi la limite de $\bar{v}_2$ en solution infiniment étendue. C'est ainsi qu'ont été calculées les valeurs que nous utilisons plus loin. Pour les rendre comparables aux volumes ioniques, il y a avantage à les exprimer en Å³ par molécule. En résumé, ces $\bar{v}$ désignent l'augmentation de volume produite en ajoutant une molécule de sel à une quantité infiniment grande d'eau. On trouve ainsi, à 18° C, une série de nombres tels que : HCl 30,2; ClLi 28,4; ClNa 27,5; NaOH —8,2; ClK 44,8; SO_4Mg — 15,0, etc.

On vérifie que les différences telles que (ClNa) — (ClK); (BrNa) — (BrK), etc. sont égales; elles représentent donc (Na) — (K) et l'on peut chercher à faire correspondre une valeur de $\bar{v}$ à chaque ion. On supposera que les gros ions ne sont pas hydratés; ils sont donc sans action sur le volume partiel de l'eau; autrement dit, ils gardent en solution leur volume dans le cristal. Il ne peut s'agir, toutefois, du volume de la sphère, qui a pour rayon le rayon ionique. Dans le cristal, les deux ions de signe contraire doivent se déformer mutuellement; Goldschmidt a montré que le rayon ionique dépendait du nombre des voisins immédiats. En solution, les ions peuvent « prendre leurs aises » et l'on doit admettre que le volume est supérieur à $4/3\, \pi r^3$. Par exemple le v de ClCs est 65. La maille du cristal est un cube de 4,11 Å d'arête, de volume 69,4 Å³. Les volumes des sphères ioniques sont 24,4 et 20,6 Å³, en tout 45 Å³, ce qui vérifie ce que nous venons de dire. La difficulté consiste à partager 65 entre Cl et Cs; nous admettrons 37 et 28, nombres à peu près proportionnels aux volumes ioniques. On obtient ainsi : (H) = — 6,8; (Li) = — 8,6; (Na) = — 9,5; (OH) = 0,3; (K) = 7,8, etc. On trouvera ces nombres plus loin; nous les avons arrondis.

On remarque, de suite, que certains de ces v sont négatifs. Il s'agit d'un volume apparent déterminé par application de l'équation (2) où l'on fait $n_1 = N_1$, nombre très grand, et $n_2 = 1$. Supposons qu'il y ait fixation par l'ion de n molécules d'eau; ces n molécules ne figurent plus dans le volume réel de l'eau qui n'est plus que $(N_1 - n)v_1$. D'autre part, l'ensemble de l'ion « sec » et des nH_2O forme ce que nous appelons l'ion; cet ensemble a un volume réel x, on a donc

$$(N_1 - n) v_1 + x = V = N_1 v_1 + \bar{v}_2. \qquad (4)$$

ce qui s'écrit

$$x = n v_1 + \bar{v}_2. \qquad (5)$$

En donnant à n dans cette relation des valeurs entières successives, nous allons essayer de rendre compte des résultats expérimentaux. Le volume v_1 est égal à $18{,}016/6{,}02 . 10^{23}$ cm³, soit 30 Å³ à 1/300ᵉ près.

Ion Li^+. — $\bar{v}_2 = -8{,}5$; d'où, pour x, les valeurs 21,5; 51,5; 81,5, etc. La mobilité U_∞ à 18° est donnée égale à 33,4; $\eta = 0{,}01056$. On calcule, à l'aide de (1), $r = 2{,}31$ Å. Le volume de la sphère ayant ce rayon est 51,6 Å³. Ce nombre est assez voisin de 51,5 pour qu'on puisse supposer $n = 2$. L'ion lithium serait ainsi en solution l'assemblage $(Li . 2\, H_2O)^+$.

Ion Na^+. — On a de même $\bar{v}_1 = -9{,}5$. La série des valeurs de x est 20,5; 50,5, etc. $U_{18} = 43{,}5$; on calcule $r = 1{,}76$ Å; volume 22,8 Å³, nombre assez voisin de 20,5 pour qu'on puisse admettre $n = 1$. L'ion sodium serait donc $(Na . H_2O)$.

Ion $N(C_2H_5)^+$. — On trouve $\bar{v}_2 = 91$. La conductibilité est une des mieux connues par les recherches de Walden et ses collaborateurs; on a $U = 27{,}4$; d'où $r = 2{,}79$ Å, volume 91 Å³. On a donc ici $n = 0$.

Ces trois succès nous autorisent à penser que, dans tous les cas où la formule de Stokes s'applique, elle donne le volume réel de l'ion. Nous avons donc effectué le calcul des rayons r par cette formule pour tous les ions des Tableaux I et II. Dans ces tableaux, v (St.) est $4/3\, \pi r^3$.

Toutes les fois que $v\,(\text{St.}) > v$, la valeur de n doit avoir un sens. C'est le cas de Li, Na, Ag, $N(C_2H_5)_4$ pour les cations monovalents; c'est aussi celui de tous les cations divalents du Tableau I (Be a été omis, les mesures de conductibilité ne permettant pas l'extrapolation). C'est aussi le cas de Al^{+++} et Cr^{+++}. Tous les ions dont le v est négatif sont ainsi nettement hydratés; les n décroissent quand le rayon cristallin croît dans une série donnée; ils sont de l'ordre de ceux que les chimistes admettent pour certains ions complexes; exemple $(Al . 6\, H_2O)^{+++}$. Parmi les anions, S^{--} est aussi nettement hydraté; de même CO_3^{--}; F^- aurait une légère hydratation, IO_3 et SO_4^{--} également.

Tableau I. — *Cations.*

Ion.	U_∞^{18}.	r(St.).	v(St.).	r (crist).	$\bar{v}$.	$n(H_2O)$.
Li^+......	33,4	2,31	51,6	0,70	— 8,5	2
Na^+.....	43,5	1,76	22,8	1,00	— 9,5	1
K^+......	64,2	1,19	7,1	1,33	8	(0)
Cs^+......	67,5	1,13	5	1,70	28	(0)
Ag^+.....	53,8	1,415	11,8	0,97	—13,5	0,85
Mg^{++}....	46,0	3,32	153,6	0,75	—48	6,6
Ca^{++}....	51,0	3,00	113	1,05	—45	5,2
Ba^{++}....	55,0	2,78	90,0	1,38	—33	4
Zn^{++}....	47,0	3,26	145	0,83	—56	6,7
Cd^{++}....	46,4	3,29	149	0,99	—40	6,1
Mn^{++}....	44	3,48	176,5	0,83	—41	7
Co^{++}....	43	3,56	189,0	0,78	—48	8
Ca^{++}....	45,9	3,32	154	–	—50	6,8
Al^{+++}...	81,3	2,82	94,0	0,55	—87	6
Cr^{+++}...	99,3	2,32	52,4	0,70	—93	4,8
$N(CH_3)_4^+$.	36,9	2,09	38,1	–	60(?)	(0)
$N(C_2H_5)_4^+$.	27,4	2,79	91	–	91	0
H^+......	315	0,24	0,06	–	— 7	0,3

Tableau II. — *Anions.*

Ion.	U_∞^{18}.	r(St.).	v(St.).	r (crist.).	$\bar{v}$.	$n(H_2O)$.
F^-.......	46,6	1,65	18,8	1,33	6	0,4
Cl^-......	65,2	1,17	7	1,80	37	(0)
Br^-......	67,3	1,15	6	1,96	47	(0)
I^-.......	66,25	1,16	6,5	2,20	66	(0)
S^{--}.....	53,46	2,88	100	1,82	8	3
NO_3^-.....	61,7	1,24	8	–	50	(0)
ClO_4^-....	64	1,19	7	–	53	(0)
ClO_3^-....	54,9	1,395	11,3	–	61	(0)
IO_3^-.....	33,8	2,26	48,3	–	42	0,2
CNS^-....	56,7	1,35	10,3	–	72	(0)
CO_2H^-..	46	1,66	19,2	–	33,7	(0)
$C_2H_3O_2^-$.	35	2,19	45	–	49	0
$C_2O_4^{--}$..	63	2,38	56,5	–	55	0
CO_3^{--}...	60	2,55	69,4	–	7	2
SO_4^{--}...	68,3	2,24	47,1	–	33	0,5
CrO_4^{--}..	72	2,13	42	–	45	0
$Cr_2O_7^-$(25°).	71,1	2,52	67,0	–	78	(0)
$C_4H_4O_6^{--}$.	53,4	2,90	102	–	113	0
OH^-.....	174	0,44	0,36	1,33	0,3	0

Un grand nombre d'ions donnent des v (St.) inférieurs à $\bar{v}$; ce fait est déjà connu pour K, Rb, Cs, Cl, Br, I, pour lesquels le rayon de Stokes est inférieur au rayon cristallin. On ne peut admettre un tel résultat; dans l'eau, à la dilution infinie, on penserait plutôt à une dilatation des ions, plus à l'aise que dans le cristal, où leurs réactions mutuelles doivent amener des déformations sensibles. C'est déjà ce que nous avons admis plus haut pour effectuer la séparation Cl + Cs. Le $\bar{v}$ devrait être alors comparé directement, pour les ions qui ne suivent pas la formule de Stokes, avec un volume un peu plus grand que celui de l'ion cristallin. Dans ces conditions, K^+, Rb^+, Cs^+ apparaissent comme non hydratés et l'on peut admettre que c'est aussi le cas de Cl^-, Br^-, I^-. Pour les ions polyatomiques, le rayon cristallin est mal défini; il faudra de nouveau comparer au volume dans le cristal. Par exemple, pour ClO^3Na, la maille est un cube d'arête 6,57 Å; volume 283,6 Å^3; elle contient 4 mol, soit 71 Å^3 par molécule. En retranchant 5 Å^3 pour Na, il reste 66 pour ClO_3, ce qui coïncide convenablement avec $v = 61$. Et ainsi pour la plupart des autres anions complexes. Il faut donc admettre que, pour la plupart des anions, l'hydratation est nulle. Les (0) ont été obtenus de cette manière.

Pourquoi certains ions suivent-ils la loi de Stokes. pourquoi d'autres ne la suivent pas ? Ulich a déjà supposé que la viscosité qui intervient dans la formule est une viscosité microscopique, qui peut être inférieure à la viscosité macroscopique, à cause de la structure discontinue de l'eau. La même difficulté a été rencontrée par Millikan dans l'application de la formule de Stokes aux ions gazeux. Il n'est pas douteux que les ions, qui suivent la formule de Stokes, sont de deux sortes : 1° des ions hydratés comme Li^+; 2° des ions non hydratés comme $N(C_2H_5)_4$. On pourrait supposer que la formule s'applique dès que l'ion est assez gros, soit par sa taille propre comme le deuxième, soit par hydratation comme le premier. Cette hypothèse ne semble pas exacte; par exemple, Na^+ suit la formule, son rayon est 1,76 Å; I^- ne la suit pas, son rayon est 2,20 Å, nettement plus grand. Une fois l'ion hydraté, il semble que les actions réciproques entre l'ion et le solvant sont de la nature de celles solvant-solvant. Si l'ion n'est pas hydraté, comme la formule de Stokes s'applique théoriquement pour une sphère de nature quelconque, elle devrait s'appliquer aussi à tous les ions. La démonstration de Stokes, faite pour un milieu continu, suppose qu'il n'y a pas de glissement au contact de la sphère et de l'eau, autrement dit qu'une pellicule d'eau est déjà collée à la sphère. Cela doit être inexact pour les ions assez petits. L'hydratation doit commencer par une polarisation des molécules d'eau dans le champ de l'ion; si ce champ dépasse une certaine valeur, la déformation doit être telle qu'un réarrangement des charges se produit, véritable combinaison chimique. K^+ serait ainsi un peu trop gros pour s'hydrater et beaucoup trop petit eu égard à la structure discontinue de l'eau. D'autre part, F^- et K^+ ont le même rayon cristallin; leur charge est la même et leur r (St.) est différent; l'hydratation doit donc faire intervenir des propriétés spécifiques de l'ion. En faisant abstraction de ces différences individuelles, on ne se trompe guère en admettant que la coupure est aux environs du rayon 1,33 Å. Les ions monovalents dont le rayon va de 1,33 à 2,2 Å ne sont pas hydratés et n'obéissent pas à la formule de Stokes; $N(CH_3)_4^+$ serait dans ce cas. Quand le rayon atteint et

dépasse 2,7 Å, la formule de Stokes s'applique; c'est le cas de $N(C_2H_5)^+$. Si c'est le champ superficiel qui intervient pour l'hydratation, on prévoit que, pour un ion bivalent, l'hydratation cesse vers le rayon $1{,}33\sqrt{2} = 1{,}88$ Å. En fait, tous les cations bivalents ont des rayons nettement plus petits et ils sont hydratés; l'anion S^{--} l'est aussi et son rayon est $1{,}82 < 1{,}88$. Les ions tels que $C_2O_4^{--}$, CrO_4^{-} non hydratés, ont certainement des rayons supérieurs à 1,88 Å; ils semblent, d'ailleurs, suivre la formule de Stokes.

L'ion OH^-.— Cet ion occupe une position particulière; son rayon cristallin est le même que celui de F^- et K^+, mais sa mobilité est nettement plus grande. Si l'on applique brutalement la relation (5), comme $v\,(\mathrm{St.}) = \bar{v}$, on aurait $n = 0$. Toutefois, il est difficile d'admettre que le rayon ait en solution la valeur 0,44 Å, déduite de (1). Il est préférable d'admettre qu'il a effectivement le rayon 1,33 ou un peu plus; il posséderait ainsi une légère hydratation, de l'ordre de $n = 0{,}3$. Il faut, en même temps, lui attribuer une conductibilité anormale. On a supposé souvent que l'ion OH^- peut prendre un proton à une molécule d'eau voisine, la charge — progressant ainsi plus rapidement. C'est l'explication que nous rappelons plus loin pour l'ion H^+.

L'ion H^+. — Depuis longtemps on admet que cet ion ne peut être en solution le noyau de l'atome H; les physicochimistes supposent volontiers que c'est l'ensemble $(H.H_2O)^+$. Il n'existe toutefois aucune preuve de l'existence de cet ion; par exemple, il devrait avoir un spectre Raman et ce spectre est inconnu. Si l'on fait $n = 1$ dans la relation (5), on trouve, avec $\bar{v}_2 = -7$, $x = 23$ Å^3, soit un volume sensiblement égal à celui de l'ion Na^+. La formule de Stokes conduit à un volume beaucoup plus petit (0,06 Å^3). En utilisant ce volume, la relation (5) donne $n = 0{,}3$ environ. L'ion H^+ serait ainsi fort peu hydraté.

Avant de discuter l'application de la formule de Stokes à l'ion H^+, nous allons montrer que son volume apparent est d'accord avec une donnée qui ne semble pas avoir été utilisée jusqu'ici. La neutralisation d'un acide fort par une base forte [12] est accompagnée en solution très étendue d'une variation de volume égale à 22 cm^3 : mol-g, soit 36,4 Å^3 dans notre notation. Cette variation de volume correspond à la réaction $H^+ + OH^- = H_2O$. La disparition des deux ions donne une augmentation de volume de $7 - 0{,}3 = 6{,}7$. L'apparition d'une molécule d'eau donne 30 Å^3, soit en tout 36,7; la concordance est bonne.

A-t-on le droit d'appliquer la formule de Stokes à l'ion H^+ ? La réponse classique est non. La conductibilité de H^+, 315 au lieu de 55 en moyenne pour les autres cations, est considérée comme anormale et l'on a cherché à expliquer la différence de 260 environ à l'aide d'un mécanisme supplémentaire de conductibilité, celui où l'on suppose que le proton saute d'une molécule H_2O à une autre. Les deux travaux les plus récents sur la conductibilité des ions H et OH sont dus à Huckel d'une part [6], à Bernal et Fowler d'autre part [1 *b*]. Huckel imagine que la charge de l'ion H^+ est excentrée; le pivotement de l'ion dans le champ crée un courant de protons plus grand dans le sens du champ qu'en sens inverse, ce qui favorise les « sauts » dans le sens du champ. La théorie introduit des temps de relaxation et de vie moyenne qu'on ajuste pour rendre compte des faits. Bernal et Fowler rhabillent à l'aide de la mécanique ondulatoire la vieille théorie de Grotthus; ils prédisent (1933) que le deuton (ion D^+) ne doit pas présenter de conductibilité anormale, ce qui a été démenti depuis par les faits.

A côté de ce point de vue classique, on peut en présenter un autre basé sur la variation de la conductibilité avec T.

4. **Coefficient de température de la conductibilité.** — Le Tableau III donne, pour quelques ions, en centièmes, la variation de U en fonction de T, au voisinage de 18°, soit $100\,\frac{1}{U_{18}}\,\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \alpha$; les ions sont rangés par valeur décroissante de α.

TABLEAU III.

Ion.	α.	Ion.	α.	Ion.	α.
CO_3^{--}	2,70	F^-	2,38	Br^-	2,15
Li^+	2,65	SO_4^{--}	2,37	I^-	2,13
$Ca^{++}Mg^{++}$	2,54	$C_2O_4^{--}$	2,31	Cs^+	2,12
Na^+	2,44	K^+	2,17	NO_3^-	2,05
$CH_3CO_2^-$	2,38	Cl^-	2,16	OH^-	1,80
				H^+	1,57

A part les ions H^+ et OH^- toujours singuliers, les autres se rangent dans un ordre très net; d'abord les ions qui obéissent à la formule de Stokes, les ions hydratés en tête, ensuite les ions qui n'obéissent pas à cette formule. Dans l'équation (1), on voit que, si r est constant, U varie en raison inverse de η quand T varie. C'est le cas de l'ion $N(C_2H_5)_4^+$ d'après Walden. Les valeurs de η à 18° et 25° sont respectivement 0,01056 et 0,00894; valeur moyenne 0,00975, ce qui donne $-\frac{1}{\eta}\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}T} = 0{,}0236$. Cette valeur sépare très nettement les ions tels que K^+ des autres; elle représente le coefficient de température théorique pour un ion de rayon fixe. Les ions hydratés ont un coefficient plus grand; pour l'expliquer, il suffit de supposer que r varie avec T. Comme $Ur\eta = \mathrm{const.}$ on en tire

$$\frac{1}{U}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}T} + \frac{1}{\eta}\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}T} = 0.$$

Pour Li^+, on aurait

$$\frac{1}{r}\frac{dr}{dT} = -0{,}0265 + 0{,}0236 = -0{,}0029.$$

On est amené à supposer ainsi que r diminue quand T augmente, peut-être par suite d'une diminution de l'hydratation. C'est le sens dans lequel doit évoluer une hydratation chimique, phénomène exothermique.

Pour l'ion H^+, si l'on admet le même raisonnement, on a

$$\frac{1}{r}\frac{dr}{dT} = 0{,}0236 - 0{,}0157 = +0{,}0079.$$

Cette fois, r augmente avec T; l'hydratation de l'ion H^+ augmenterait aussi. Cette hypothèse a déjà été mise en avant autrefois par von Hevesy [5]. Elle explique les fortes variations de U avec T observées par Noyes et ses collaborateurs [9], variations qui résultent de la comparaison des conductibilités équivalentes Λ de ClK et HCl.

t....	18°.	100°.	156°.	218°.	306°
Λ_{ClK}......	130	414	625	825	1120
Λ_{ClH}......	379	850	1085	1265	1424

La conductibilité de ClH augmente beaucoup moins que celle de ClK, ce qui prouve que H^+ et K^+ deviennent semblables à haute température.

La même explication serait valable pour OH^-.

Nous pensons toutefois qu'il ne s'agit que d'une apparence. Si l'on admet l'explication des « sauts de protons », l'hydratation des ions H^+ et OH^- est une moyenne. Les ions hydratés H peuvent être aussi bien $(H.H_2O)^+$ que $(H.nH_2O)^+$ et ils n'existent que pendant une certaine « vie moyenne ». Quand T augmente, n peut varier, la vie moyenne aussi; en tout cas, à haute température, les ions H^+ ressemblent de plus en plus à un ion ordinaire. Leur complexité à la température ordinaire expliquerait l'absence de spectre Raman caractéristique.

5. **Conductibilité aux concentrations finies.** — Nous avons fait jouer un rôle important aux conductibilités U_∞, en supposant que le freinage selon Stokes était le seul efficace en solution infiniment étendue. Quand la concentration augmente, les U diminuent; la théorie de Debye et Huckel explique convenablement cette diminution par l'existence de l'atmosphère ionique, c'est-à-dire par les actions mutuelles des ions. Pour Debye et Huckel, l'ion a toujours la même dimension, à savoir celle en solution infiniment étendue; c'est pourquoi la théorie ignore l'hydratation. Les rayons ioniques introduits par cette théorie ont d'ailleurs une signification plus compliquée et que nous ne discuterons pas. On peut seulement se demander si, dans notre conception, l'hydratation varie avec la concentration. A concentration finie, il faut faire intervenir le volume apparent de l'eau $\bar{v}_1$; on sait qu'il est lié à $\bar{v}_2$ par la relation de Gibbs

$$\frac{d\bar{v}_1}{dx_2} : \frac{d\bar{v}_2}{dx_2} = -\frac{x_2}{x_1} = -\frac{n_2}{n_1}, \qquad \text{où} \quad x_1 = \frac{n_1}{(n_1+n_2)}.$$

Pour les solutions aqueuses de concentration voisine de la normale, on a $n_1 = 55$, $n_2 = 1$, donc $\frac{d\bar{v}_1}{dx_2}$ est beaucoup plus petit que $\frac{d\bar{v}_2}{dx_2}$; $\bar{v}_1$ varie donc peu et reste voisin de 18 cm³ : mol-g. $\bar{v}_2$ varie. au contraire, plus nettement et il augmente, Pour ClNa par exemple, à 18°, il passe de 27,5 pour $C = 0$ à 29,7 Å³ pour $C = 0{,}5$ M; de même pour SO_4Mg, il passe de -15 pour $C = 0$ à $-2{,}26$ pour $C = 0{,}1$ M. Les $\bar{v}_2$ augmentant pour le composé, il est probable qu'ils augmentent aussi pour les ions. En supposant que le volume réel de l'ion n'a pas varié, on voit que le quotient $\frac{(v(St)-\bar{v})}{30}$ doit diminuer, ce qui est d'accord avec l'idée que l'hydratation doit être maximum en solution infiniment étendue.

6. **Chaleur d'hydratation des ions.** — ClNa est dissocié entièrement en ions à l'état solide; une fois dissous dans l'eau, les ions sont aussi dispersés et séparés les uns des autres dans le liquide. Or, pour séparer les ions du sel gemme, il faut vaincre les attractions mutuelles et dépenser une quantité d'énergie considérable, l'énergie réticulaire U_r. Cette énergie est calculable, soit par la théorie électrostatique des réseaux, soit à l'aide du cycle de Born-Haber qui fournit l'équation

$$U_r = Q_f + Q_s + D - E + I, \tag{6}$$

Q_f, chaleur de formation de ClNa à partir de Na solide et Cl_2 gazeux; Q_s, énergie de sublimation de Na; D, énergie de dissociation de Cl_2 en atomes; E, énergie d'affinité électronique de Cl; I, énergie d'ionisation de Na. On trouve, pour U_r, des valeurs considérables, de l'ordre de 150 calories (kilogrammes) : mol-g. Pour la dissolution en solution infiniment étendue, on doit dépenser cette énergie; or, la chaleur de dissolution est seulement de quelques calories et elle a souvent le signe contraire à celui attendu. Il faut donc supposer que les ions gazeux, provenant de la destruction du réseau, dégagent en se dissolvant dans l'eau une chaleur considérable qui fournit à la fois l'énergie réticulaire et la chaleur de dissolution. On obtient ainsi l'équation

$$Q_a + Q_c = U_r + L, \tag{7}$$

où les Q désignent les chaleurs d'hydratation de l'anion et du cation. Le Tableau IV donne, pour quelques sels, les valeurs de U_r et L avec

$$Q_a + Q_c.$$

Tableau IV.

Sel.	U_r.	L.	$Q_a + Q_c$.
ClLi......	204	8,8	213
BrLi......	190	11,7	202
ILi.......	176	14,8	191
ClNa.....	185	— 1,7	183
FK.......	–	–	206
BrK......	158	— 4,9	153
IRb.......	143,5	— 6,5	137
ICs.......	141	— 8,2	133

Divers auteurs ont proposé des méthodes permettant de calculer séparément les Q_a et Q_c. Nous signalerons seulement Webb [18] et Bernal et Fowler [1 *b*). D'après ces derniers, Q serait égale à 94 pour K, ce qui donne, par différence, les valeurs pour les autres ions. Le Tableau V donne ces valeurs nous y avons joint celle pour H^+, calculée d'une façon indépendante par Fajans, Webb, etc.

Tableau V.

Ion.	H^+.	Li^+.	Na^+.	K^+.	Rb^+.	Cs^+.	F^-.	Cl^-.	Br^-.	I^-.
Q_{hyd}..	255	141	111	94	87	83	112	72	59	50

Ces valeurs sont de l'ordre de celles que donnent certaines réactions chimiques exothermiques. L'hydratation est-elle un phénomène physique ou chimique ? Un certain nombre d'auteurs penchent pour la première hypothèse; il s'agirait, selon eux, de la fixation des molécules polaires de l'eau dans le champ de l'ion. Born a indiqué le premier [2] un calcul approché de Q_h. Un ion de valence z, de charge $z\varepsilon$, de rayon r, possède, dans un milieu de constante diélectrique D, une énergie $\frac{1}{2}\frac{z^2\varepsilon^2}{rD}$. Quand il passe du vide ($D=1$) à l'eau, l'énergie diminue de $\frac{z^2\varepsilon^2}{2r}\left(1-\frac{1}{D}\right)$, soit $\frac{Nz^2\varepsilon^2}{2r}\left(1-\frac{1}{D}\right)$ avec $N=6.10^{23}$. Si l'on remplace r par le rayon cristallin de l'ion, on trouve, pour Cl^- et Li^+ une somme égale à 330 calories (kilogramme) pour ClLi; c'est de l'ordre attendu, mais beaucoup trop grand. Les corrections introduites par les auteurs ultérieurs ont porté sur la valeur de r et surtout sur celle de D; en prenant $D = 80$ pour l'eau, on utilise une donnée macroscopique qui doit être fort différente de celle qui intervient aux distances moléculaires. Une discussion détaillée montre que l'hydratation physique est admissible pour la plupart des ions, précisément pour ceux que nous avons appelés non hydratés; pour Li^+, et surtout pour H^+, il y aurait intervention d'un phénomène chimique.

En fait, la quantité intéressante à considérer dans l'hydratation des ions est la variation d'énergie libre $\Delta F = \Delta H - T\,\Delta S$; elle peut se calculer à partir des données thermiques (ΔH) et de la variation d'entropie. Divers auteurs ont constitué des tables d'entropies d'ions. Ces tables sont tout à fait analogues à celle que nous avons donnée plus haut pour les volumes partiels; on y trouve, en particulier, des S négatifs, dont l'explication résulte comme plus haut des modifications de l'eau. Ulich [16] a pu ainsi obtenir des renseignements sur l'hydratation des ions; les nombres ainsi trouvés sont plus élevés que ceux que nous avons déduits des densités; ainsi Li^+ aurait 5 H_2O, K^+ 2H_2O, etc.

7. **Transport d'eau par les ions.** — C'est la méthode la plus connue de mesure de l'hydratation; proposée par Nernst, elle a été appliquée par Washburn [17]. Elle consiste à mélanger à l'électrolyte un non électrolyte qui ne voyage pas avec le courant; sa concentration permet de déduire la quantité d'eau amenée aux électrodes. On obtient ainsi une relation entre les quantités d'eau véhiculées par les deux ions. Pour une solution 1,25 M à 25°C, on trouve, en appelant e le nombre de molécules d'eau apportées par un ion,

$$e\,H^+ = 0,28 + 0,185\,e_{Cl^-},$$
$$e\,Li^+ = 4,7 + 2,29\,e_{Cl^-},$$
....

ce qui permet, en attribuant au chlore une valeur arbitraire de e, de constituer le Tableau VI.

Tableau VI.

Cl^-.	H^+.	Li^+.	Na^+.	K^+.	Cs^+.
4	1,0	14	8,4	5,4	4,7
9	2,0	25,3	16,6	10,5	9,9

Ces nombres sont nettement supérieurs à ceux déduits de l'étude des densités.

Rémy [11] a indiqué une méthode différente, utilisée également par Baborovsky; c'est une électrolyse avec diaphragme; pour la concentration M, on trouve

Cl^-.	Li^+.	Na^+.	K^+.	1/2 Mg^{++}.	1/2 Ca^{++}.
3,5	14	8,3	4,5	16	14

Une variante très ingénieuse de cette dernière méthode a été employée par Swyngedauw [13],

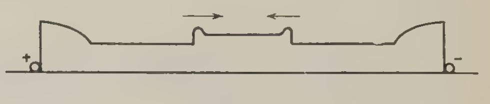


Fig. 4.

dans un bel ensemble de recherches sur l'électrolyse et l'électroosmose dans la gélatine. Ayant mis au point un procédé d'obtention de gélatine isoélectrique sans cendres, il a repris l'étude du transport de l'eau à travers un gel de gélatine contenant des quantités exactement dosées de sel ou d'hydroxyde alcalin. La figure 4 représente l'électrolyse d'un gel à

7,5 pour 100, contenant ClNa 0,02 M entre électrodes de platine. Après quelques minutes, on voit se former, à partir de chaque électrode, une dépression qui progresse vers le centre; au contraire, deux renflements apparaissent aux électrodes. Dans la partie dégonflée, la gélatine est isoélectrique (pH = 4,7); la conductibilité y est assurée uniquement par des ions H^+; dans les renflements polaires, ce sont les ions Na^+ et Cl^- qui conduisent et qui amènent l'eau aux électrodes. La mesure du dégonflement au sphéromètre, le dosage pondéral de l'eau aux électrodes, sont d'accord pour fournir une certaine valeur de l'hydratation des ions. D'autre part, des mesures directes de l'osmose électrique à travers un tampon de gélatine montrent que le courant d'eau n'est pas du tout unilatéral, comme le suppose la théorie de Helmholtz, mais bilatéral, et qu'il est produit par les ions, l'ion H^+ transportant un volume d'eau négligeable.

Pour de fortes concentrations en gélatine dans le gel, les hydratations sont de l'ordre de celles de Washburn-Rémy; par exemple, avec un gel à 250 g : l et une solution 0,05 M en chlorure, on trouve 16 H_2O pour K^+, 32 pour Na^+ et 45 pour Li^+. Les hydratations augmentent considérablement quand on diminue la concentration du gel. Par exemple, avec un gel à 1,7 pour 100 de gélatine et une teneur de 0,0035 M en chlorure, on obtient 1 470 H_2O pour K^+, 1 770 pour Na^+ et 2 560 pour Li^+, avec une moyenne de 1 100 pour Cl^-. Il faut supposer que la gélatine gêne l'hydratation des ions, probablement parce qu'elle s'hydrate elle-même; en l'absence de gélatine, on doit s'attendre à des transports d'eau encore plus importants. Nous allons voir que l'étude de l'absorption de la lumière par l'ion Cl nous a conduits à des chiffres analogues à ceux de Swyngedauw.

8. **Absorption de la lumière par les chlorures.** — C'est le sujet d'un travail effectué dans mon laboratoire par R. Tréhin et dont une partie a été publiée par le *Journal de Physique* [14]. Par photométrie photographique, Tréhin a déterminé le coefficient d'extinction moléculaire ε pour des longueurs d'onde allant de 2800 à 2 100 Å, des températures de 20° à 90°, des concentrations allant de la saturation à 0,5 M pour les chlorures, à 0,01 M pour HCl. ε varie avec λ; l'absorption croît vers les courtes longueurs d'onde. ε varie fortement avec T; l'absorption d'une solution donnée augmente avec T. Enfin, ε varie avec la concentration; la loi de Beer ne s'applique pas. Le Tableau VII donne, à 20° C, pour $\lambda = 2\,170$ Å, les valeurs de ε pour diverses concentrations.

L'absorption augmente nettement avec la dilution et la variation devient rapide au delà de 1 M. La figure 5 représente $\log \varepsilon$ en fonction de $\log C$ pour H Cl et ClNa; on y voit pour HCl une inflexion vers le haut à partir de $C = 1$ et il n'y a aucune tendance vers une limite de ε pour $C = 0{,}01$. En extrapolant pour la concentration 0,0035 M de Swyngedauw, on trouve $\varepsilon > 5{,}8$. On ne possède pas, pour le moment, de valeurs de ε pour ClNa aux faibles concentrations; mais les valeurs doivent tendre vers celles relatives à HCl.

TABLEAU VII.

C.	ε_{HCl}.	ε_{ClLi}.	ε_{ClNa}.	C.	ε_{HCl}.	ε_{ClLi}.	ε_{ClNa}.
14...	0,006	0,005	–	1.....	0,045	0,024	0,036
10...	0,013	0,009	–	0,5...	0,070	0,040	0,056
6...	0,019	0,012	0,015	0,1...	0,270	–	–
4...	0,024	0,014	0,018	0,01 M	2,20	–	–
2...	0,033	0,018	0,025				

Le sel gemme est beaucoup moins absorbant que les solutions; sa concentration en volume peut être prise égale à 38,6, ce qui, avec la valeur du coefficient d'absorption, donne le point marqué sur la figure 5. Le pointillé indique le raccord de ce point à la courbe de ClNa; le sel gemme serait ainsi la limite des solutions, qui sont à toute concentration des solutions d'ions.

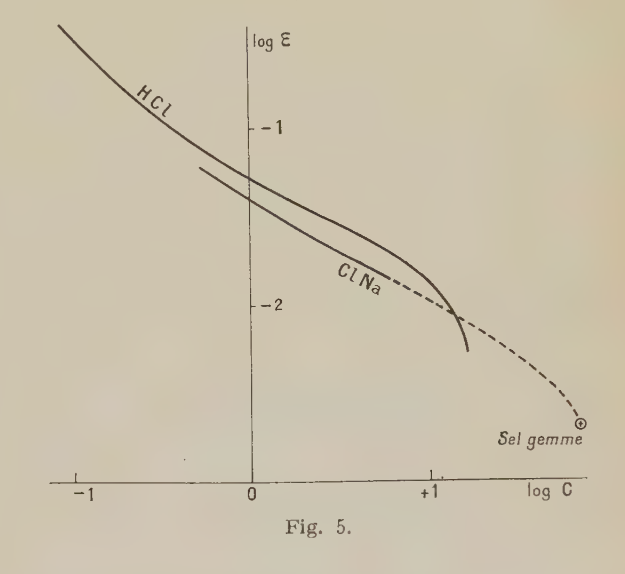


Fig. 5.

Dans le domaine spectral étudié, l'absorption, aussi bien pour les solutions que pour le sel gemme, intéresse uniquement l'ion Cl^- et il est probable que l'acte élémentaire d'absorption est l'expulsion d'un électron par quantum absorbé, pour donner un atome Cl. L'absorption est plus facile dans l'eau et d'autant plus facile que la solution est plus étendue puisque ε augmente avec la dilution. En collaboration avec L. Herman [3], nous avons proposé d'admettre que cette variation de ε est due à l'hydratation croissante des ions Cl^-. L'ion Cl^- et l'eau adjointe forment un ensemble qui offre au rayonnement une surface apparente σ; on voit facilement que σ et ε sont proportionnels. Pour les fortes hydra-

tations, on peut négliger le volume propre de l'ion vis-à-vis de celui de l'eau annexée. Si R est le rayon moyen de l'amas, on a $\sigma = \pi R^2$. Pour HCl, σ varie dans le rapport 48 entre 1 M et 0,01 M; R varie à peu près de 1 à 7, le volume de l'amas de 1 à 340 et le nombre des molécules d'eau à peu près dans le même rapport. En admettant, d'après Washburn, $5H_2O$ pour l'ion Cl^- à la concentration 1 M, on aurait 1 700 H_2O à 0,01 M. A la concentration 0,0035, on dépasserait nettement les 1 100 H_2O que Swyngedauw attribue à l'ion Cl^-; ce nombre est d'ailleurs un minimum à cause de la présence de la gélatine.

Cette explication suppose qu'un quantum tombant dans l'amas provoque finalement l'expulsion d'un électron de l'ion Cl^-; d'après les idées actuelles, la charge de l'ion est diffuse et les sections efficaces que notre théorie introduit n'ont rien d'invraisemblable. Nous avons d'ailleurs montré que la fixation successive de dipôles H_2O produisait au centre de l'amas un potentiel qui facilite l'extraction de l'électron. L'explication semble aussi en accord avec la variation de ε avec T. D'après les chiffres de Tréhin, pour $\lambda = 2\,200$ Å, on calcule, pour le rapport des ε à 70° et 20° C, les valeurs du Tableau VIII, d'où l'on déduit celles de n_{70}/n_{20}.

Tableau VIII.

C......	0,01.	0,1.	0,05.	1.
$\varepsilon_{70}/\varepsilon_{20}$......	1,61	1,64	1,71	1,80
n_{70}/n_{20}......	2,04	2,10	2,24	2,42

L'hydratation augmenterait ainsi avec T. A première vue, il semble que l'agitation thermique doive détruire ces amas et l'on s'attendrait ainsi à une hydratation décroissante à haute température. L'accord se rétablit si l'on admet, comme il est probable, que la fixation de l'eau fait intervenir les forces de Coulomb. Aux distances suffisantes, ces forces ont, au dénominateur, la constante diélectrique D de l'eau, qui diminue fortement quand T augmente. L'énergie d'agitation thermique est, d'autre part, proportionnelle à T, de sorte que c'est le produit DT qui règlerait en gros la variation de l'hydratation; il a une tendance à décroître quand T augmente et l'hydratation peut, de ce fait, augmenter.

Ici, l'hydratation augmente avec T; notre hydratation « chimique » pour Li^+ diminuait; cet effet différent de la température prouve qu'il s'agit de deux phénomènes très différents. La réponse de l'ion aux phénomènes de mobilité, de transport d'eau, d'absorption est différente.

Notre méthode d'étude de l'absorption n'est pas limitée à l'ion Cl^-. Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus également dans mon laboratoire par I. Peychès [10] avec les solutions aqueuses des tartrates de Na et K. Entre les concentrations 1 M et 0,005 M, ε augmente dans le rapport de 20 à 30 pour des λ analogues à ceux utilisés par Tréhin. Ici l'absorption est celle de l'ion $C_4H_4O_6^{--}$ et son mécanisme est sans doute analogue à celui de l'ion Cl^-. Si l'on se reporte au Tableau II, on verra que l'hydratation « chimique » de l'ion tartrique est nulle. Dans des travaux personnels, repris et étendus par Peychès, nous avons montré que les propriétés optiques de cet ion indiquent une hydratation « physique »; jusqu'ici les études de pouvoir rotatoire ne donnent sur cette hydratation que des indications qualitatives.

Dans un travail publié ailleurs (*Mém. Sc. Phys.*, 1941), nous traiterons plus en détail d'un certain nombre d'aspects de l'hydratation des ions.

9. **Solvants autres que l'eau.** — Le présent travail pourrait être étendu, en adoptant les mêmes principes, à des solvants autres que l'eau; les mesures de Walden et de ses collaborateurs fournissent des documents sur les conductibilités. Nous en tirerons pour le moment un seul résultat. L'ion $N(C_2H_5)_4^+$ possède une conductibilité U_∞ qui est exactement en raison inverse de la viscosité pour divers solvants dont les η s'étagent à 25° entre 0,0124 et 0,00316. Cela prouve très certainement que la formule de Stokes s'applique et que le rayon r de l'ion est le même dans tous ces solvants. Il sera intéressant de confronter cette donnée avec celles concernant les densités des solutions.

10. **Hydrates solides.** — Le problème de l'hydratation des ions est lié intimement à celui de la préexistence des hydrates en solution. Il est intéressant de regarder ce que donne l'étude des hydrates solides. Quand le sel cristallise, l'eau fixée sur les ions peut disparaître totalement. Cela semble être précisément le cas des ions alcalins à fort P. A. En effet, les sels de Rb et Cs sont presque toujours anhydres, ceux de K et NH_4 quelquefois hydratés, ceux de Na et Li presque toujours hydratés. De même, en comparant des anions à charge croissante, on obtient des séries telles que $ClCs.0\,H_2O$, $Cl_2Ba.2H_2O$ $Cl_3La, 6H_2O$. Des remarques qualitatives de ce genre se trouvent dans les œuvres de Fajans et de Werner; ce dernier pense, par exemple, que, dans $SO_4Cu, 5H_2O$, on peut admettre les ions $(Cu.4H_2O)^{++}$ et $(SO_4.H_2O)^{--}$.

L'étude des hydrates aux rayons X a confirmé partiellement ce point de vue. Dans beaucoup d'hydrates, les molécules H_2O sont coordonnées aux atomes métalliques. C'est ainsi que pour $ClO_4Li.3H_2O$; la figure 6 montre la projection des molécules et atomes sur le plan de base de la maille; l'arrangement comprend des groupements $Li.6H_2O$; il n'est pas douteux que le sulfate de glucinium doit s'écrire $(SO_4)(Be.4H_2O)$; on trouve de même, $(SO_4)(Ni.6H_2O)$, $(SnCl_6)(Ni.6H_2O)$. De même, dans le sulfate de cuivre; on retrouve bien le groupement $(Cu.4H_2O)$ prévu par Werner et ces groupements sont sans doute un reste de l'édifice

existant en solution. Ce n'est pas d'ailleurs un cas général puisque, dans $SO_4Li_2.H_2O$, il ne peut y avoir d'arrangement analogue.

Dans d'autres hydrates, les molécules H_2O occupent simplement des trous dans le réseau; c'est le cas de la 5e molécule H_2O dans SO_4Cu; l'eau du plâtre serait dans ce cas. Enfin, l'eau « de constitution », qu'on ne peut faire partir à chaud sans détruire le composé, figure probablement sous forme de groupes OH comme dans $Al_2O_3.H_2O$.

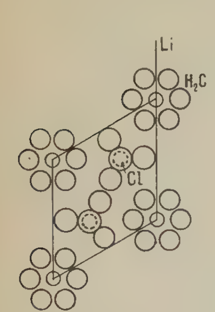


Fig. 6.

Si, donc, certains hydrates apportent un argument en faveur d'une liaison entre l'eau et les cations, rien n'autorise à croire que cette liaison est exactement celle qui préexiste en solution, ni que cette liaison soit d'ordre chimique plutôt que physique.

11. Rayons X et solutions électrolytiques. — Dans un travail assez récent [1], J. Beck, à l'aide d'un tube à rayons X à anode tournante de 10 kW, a étudié la diffraction des solutions aqueuses électrolytiques. Il a employé des corps assez solubles : ClLi, BrLi, BrRb, de sorte qu'on peut suivre la variation du diagramme depuis l'eau pure jusqu'à une solution assez concentrée. La figure 7 montre cette variation pour ClLi. On y voit apparaître, pour ClLi concentré, un maximum qui n'est pas à la même place que pour l'eau. L'auteur y voit même trois maxima situés à $\theta = 19°$, 32°, 64°. Il a étudié comparativement ClLi, H_2O cristallisé, où il retrouve trois maxima à 20°, 33°, 59-69°. Il en déduit que la solution concentrée renferme des arrangements qui rappellent ceux du solide hydraté.

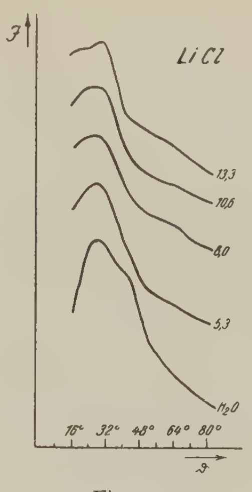


Fig. 7.

Conclusions. — Il résulte de tout ce que nous avons dit que les actions soluté-solvant sont très importantes; les ions sont souvent hydratés en solution. On doit probablement distinguer entre une hydratation chimique, assez rare, qui retentit sur la densité des solutions, et une hydratation physique, beaucoup plus générale, mais dont l'importance semble dépendre du phénomène étudié. Certains phénomènes indiquent une hydratation considérable en solution étendue, comme si les ions, grâce aux forces de Coulomb sensibles à très longue distance, contrôlaient un nombre important de dipôles de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Beck, *Phys. Zeit.*, 1939, **40**, p. 474.
[1 *b*] Bernal et Fowler, *J. Chem. Physics*, 1933, **1**, p. 515.
[2] Born, *Zeit. für Physik.*, 1920, **1**, p. 45.
[3] E. Darmois et L. Herman, *Bull. Soc. fr. Phys.*, 18 février 1938.
[4] J. Duclaux, *J. Chim. Phys.*, 1912, **10**, p. 73.
[5] von Hevesy, *Zeit. für Elektroch.*, 1921, **27**, p. 21.
[6] E. Hückel, *Zeit. für Elektroch.*, 1928, **34**, p. 546.
[7] R. Lorenz, *Zeit. physik Chem.*, 1910, **73**, p. 252.
[8] Morgan et Warren, *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, p. 666.
[9] Noyes et autres, *Zeit. physik. Chem.*, 1910, **70**, p. 335.
[10] Peychès, *Thèse*, Paris, 1936.
[11] Rémy, *Zeit. physik. Chem.*, 1915-1926.
[12] Ruppin, *Zeit. physik. Chem.*, 1894, **14**, p. 467.
[13] Swyngedauw, *Thèse*, Paris, 1939.
[14] Tréhin, *J. de Physique*, 1933, **7**, IV, p. 440.
[15] Ulich, *Hand und Jahrb. d. Chem. Phys.*, Bd. **6**, II, 1933.
[16] Ulich, *Zeit. für Elektroch.*, 1930, **36**, p. 497.
[17] Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1909, **31**, p. 322.
[18] Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, p. 2589.

NOUVELLE EXPRESSION DU COEFFICIENT DE CONVECTION DE LA CHALEUR EN RÉGIME D'ÉCOULEMENT TURBULENT

Par G. RIBAUD.

Laboratoire des Hautes Températures de la Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — La formule classique de Prandtl, qui fixe le coefficient de convection α de la chaleur en régime turbulent se montre en désaccord avec l'expérience dès que le nombre sans dimensions $Pr = \frac{C\mu}{\lambda}$ prend des valeurs notables, en particulier pour les liquides de haute viscosité.

Exprimée en nombres sans dimensions ($\mathcal{R}$, nombre de Reynolds; C_f, coefficient de frottement turbulent) cette formule peut s'écrire :

$$\frac{\alpha \, d}{\lambda} = \frac{C_f}{2} \mathcal{R}_{u_m d} \frac{Pr}{1 + 0{,}3(Pr - 1)};$$

pour les valeurs élevées de Pr le dernier rapport est indépendant de Pr; l'expérience indique, au contraire, que Pr doit y figurer à une puissance voisine de 0,4.

Nous avons repris le calcul de Prandtl et montré que, à la limite de la couche turbulente et de la couche laminaire en contact avec la paroi, ce calcul laisse apparaître une grande discontinuité dans le gradient de température; il paraît indispensable de rétablir d'abord la continuité. En outre, des considérations très simples d'analogie entre frottement et convection montrent que la turbulence influe sur la température beaucoup plus près de la paroi qu'elle ne s'exerce sur la vitesse, ce qui amène à prolonger, dans la couche laminaire, la courbe des températures valable pour la zone turbulente jusqu'à rétablir la continuité des $\frac{dT}{dy}$.

Le calcul montre alors que si l'on admet, au voisinage de la paroi, la loi logarithmique de Karman pour la distribution des vitesses, le coefficient de convection obtenu ne se montre pas en accord avec l'expérience. On est amené à choisir une loi de vitesses différente susceptible de rétablir l'accord.

Au lieu d'admettre que le gradient de vitesses dans la zone turbulente s'écrit $\frac{du}{dy} = \frac{f}{\mu} \frac{\delta'}{y}$ (f, force de frottement unitaire à la paroi; δ', épaisseur de la couche-limite laminaire correspondant à des frottements turbulent et laminaire égaux; y, distance à la paroi), on peut supposer une loi de la forme

$$\frac{du}{dy} = \frac{f}{\mu}\left(\frac{\delta'}{y}\right)^n.$$

Les mesures de convection s'accordent remarquablement avec un exposant n égal à 3, ce qui conduit à une expression du coefficient α analogue à la relation donnée plus haut, mais dans laquelle le dénominateur a pour valeur $1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)$. La nouvelle formule

$$\boxed{\frac{\alpha \, d}{\lambda} = \frac{C_f}{2} \mathcal{R}_{u_m d} \frac{Pr}{1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}}$$

s'accorde remarquablement avec les faits expérimentaux jusqu'à des valeurs de Pr supérieures à 100 (huiles); elle exprime bien que la dernière fraction varie avec Pr suivant une puissance très voisine de 0,4; elle montre même que, pour les faibles valeurs de Pr, la puissance à considérer est égale à 0,5, fait confirmé par l'expérience.

Les considérations précédentes permettent également de prévoir la forme générale que doit avoir la courbe des vitesses au voisinage de la paroi; la formule obtenue

$$u = \frac{f\delta'}{\mu} \int_0^{\frac{y}{\delta'}} \frac{d\left(\frac{y}{\delta'}\right)}{1 + \left(\frac{y}{\delta'}\right)^3}$$

est en excellente concordance avec les mesures jusqu'à des valeurs de y de l'ordre de $2\delta'$; entre $2\delta'$ et $4\delta'$, la relation précédente s'accorde mieux avec un exposant 2,5 au lieu de 3. L'ensemble des résultats, tel qu'il résulte de la valeur du coefficient de convection ou de la distribution des vitesses, est pleinement satisfaisant.

La formule nouvelle de convection s'applique aussi bien au plan qu'au cylindre.

1. **Rappel des notions essentielles sur la turbulence et le frottement turbulent.** — Alors que dans le cas de l'écoulement laminaire tous les filets fluides parallèles conservent leur individualité sans se mélanger [1], lorsque l'écoulement devient turbulent, il se produit une interpénétration des filets voisins; il faut alors admettre qu'à la vitesse d'ensemble u, que nous supposons parallèle à l'obstacle (plan, génératrices d'un cylindre), se superpose une vitesse totalement désordonnée dont nous désignerons par u' et v' les deux composantes, l'une parallèle à u (axe Ox), l'autre perpendiculaire à l'obstacle léché par le fluide (axe Oy).

Reynolds a montré que, si l'on place en un point un élément de surface unité, parallèle à l'obstacle, cet élément est soumis à une force tangentielle de frottement turbulent τ donnée par la relation

$$\tau = \rho \left| \overline{u'v'} \right| \quad [2] \tag{1}$$

(ρ, masse spécifique du fluide); bien entendu, si le frottement laminaire n'est pas négligeable, il convient d'ajouter à l'expression précédente le terme de frottement laminaire et d'écrire

$$\tau = \mu \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y} + \rho \left| \overline{u'v'} \right|.$$

Le premier de ces termes correspond en réalité au transport moléculaire de quantité de mouvement d'un plan où la vitesse est u au plan voisin où la vitesse est $u + \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}$; le terme turbulent correspond en fait au transport de la masse $\rho v'$ d'un plan dans l'autre. De même que, dans le premier cas, on est amené à considérer un libre parcours des molécules et à expliciter μ en fonction de ce libre parcours, dans le cas d'un écoulement turbulent on est amené à considérer ce que Prandtl a appelé le « parcours de mélange l », au cours duquel les particules fluides conservent leur individualité.

Prandtl a démontré que u' et v' ont pour ordre de grandeur $l \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}$ et que, dans ces conditions, l'effort tangentiel turbulent peut s'expliciter comme suit :

$$\tau = \rho l v' \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y} = m l \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y} = \rho l^2 \left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)^2 \tag{2}$$

(m, masse de matière qui, par seconde, traverse 1 cm² de surface perpendiculaire à Oy).

Par des considérations de similitude que nous ne développerons pas, Karman est arrivé à montrer que le parcours de mélange l a pour expression $k \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y} \Big/ \frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}y^2}$ (k, constante de Karman, très voisine de 0,40) et, dès lors, τ s'écrit

$$\tau = k^2 \rho \frac{\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)^4}{\left(\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}y^2}\right)^2}. \tag{3}$$

2. **Distribution des vitesses dans une conduite circulaire rectiligne en régime d'écoulement turbulent.** — Dans un conduit cylindrique de rayon r où le régime d'écoulement turbulent est établi, si $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}$ est le gradient de pression suivant l'axe Ox on a, en désignant par y le rayon d'un cylindre à la surface duquel le frottement tangentiel sera désigné par τ, celui à la paroi étant représenté par f,

$$2\pi y \tau \,\mathrm{d}x = \pi y^2 \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x,$$

$$2\pi r f \,\mathrm{d}x = \pi r^2 \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x,$$

équations d'où l'on déduit immédiatement

$$\frac{f}{\tau} = \frac{r}{y}.$$

Dès lors, dans le cas d'un tel conduit, le frottement à la paroi peut s'écrire, en tenant compte de l'équation (3),

$$f = k^2 \rho \frac{\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)^4}{\left(\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}y^2}\right)^2} \frac{r}{y},$$

qui, intégrée, donne (expression de Karman) :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y} = \frac{1}{2k} \sqrt{\frac{f}{\rho r}} \frac{1}{a - \sqrt{y}}} \tag{4}$$

(a, constante d'intégration) [3].

A la vérité, une telle expression n'est valable que dans le noyau central où l'écoulement est turbulent; elle cesse de l'être en toute rigueur lorsqu'on se rapproche suffisamment de la paroi pour que le frottement laminaire joue un rôle non négligeable. On est amené à considérer une couche (couche laminaire secondaire) dans laquelle le frottement laminaire joue un rôle croissant, jusqu'à devenir prépondérant au voisinage immédiat de la paroi.

La figure 1 résultant des mesures de Van der Hegge Zijnen [4] le long d'un plan permet de se faire une

[1] A la vérité, on a, dans ce cas, le mélange, à l'échelle microscopique, qui résulte de l'agitation moléculaire.

[2] On remarquera que u n'intervient pas directement dans cette expression, mais bien la composante u' de la fluctuation de vitesse.

[3] Pour tout ce qui précède, le lecteur trouvera des indications dans les monographies plus complètes, en particulier dans le fascicule de Ch. Sadron (*Publ. sci. et techn. du Ministère de l'Air*, n° 65).

[4] Van der Hegge Zijnen, *Thèse*, Delft, 1924. On trouvera des courbes analogues dans les Mémoires de Stanton et Pannell.

idée des phénomènes; loin de la paroi la loi de vitesses est représentée assez exactement, en coordonnées logarithmiques, par une droite de pente 1/7,

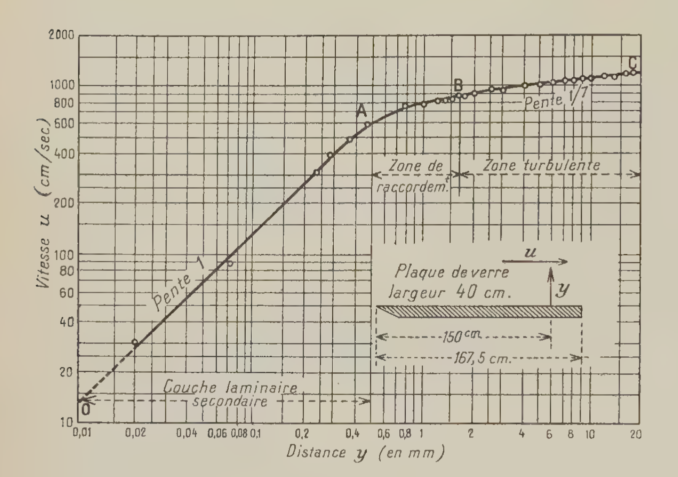


Fig. 1.

puis la courbe change progressivement d'allure pour tendre vers une droite de pente 1 correspondant au « frottement laminaire pur ». La figure 1 *bis* donne

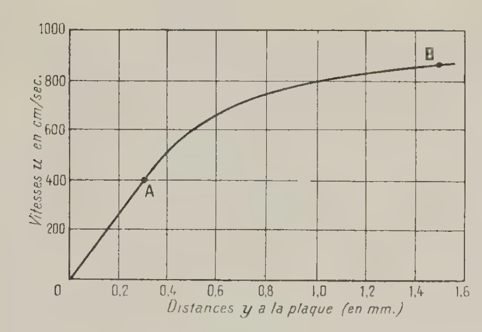


Fig. 1 *bis*.

la partie OB de la même courbe, en coordonnées cartésiennes.

On a coutume d'adopter, pour épaisseur de la couche laminaire secondaire, la distance à la paroi du point A à partir duquel la courbe logarithmique cesse d'être rectiligne; la zone AB représentant la transition entre « régime laminaire pur » et « régime turbulent pur ». Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Contentons-nous d'indiquer ici que Karman adopte pour la constante a de l'équation (4), la valeur $\sqrt{r}$, qui rend $\frac{du}{dy}$ infini à la paroi; il obtient alors pour expression générale de la vitesse, la relation classique (u_0, vitesse sur l'axe) :

$$u - u_0 = \frac{1}{k}\sqrt{\frac{f}{\rho}}\left[\operatorname{Log}_e\left(1 - \sqrt{\frac{y}{r}}\right) + \sqrt{\frac{y}{r}}\right]. \qquad (5)$$

Une telle équation ne tient évidemment aucun compte du frottement laminaire contre la paroi et ne peut avoir la prétention de représenter les phénomènes, ni dans la couche laminaire secondaire habituelle, ni même dans la zone de transition.

Il n'est peut-être pas inutile de faire ressortir tout de suite que l'importance du frottement laminaire dans un conduit est très faible par rapport à celle du frottement turbulent et que des mesures expérimentales du frottement à la paroi sont impuissantes à nous renseigner sur la distribution des vitesses très près de la paroi. Seules des mesures directes de vitesse, effectuées par exemple à l'anémomètre à fil chaud, sont susceptibles de nous fournir d'utiles indications; et encore convient-il de remarquer que de telles mesures sont rendues très délicates par l'influence très nette de la paroi sur le refroidissement du fil, dès que la distance de ce dernier à la paroi devient inférieure à quatre ou cinq fois son diamètre.

3. **Distribution des vitesses au voisinage de la paroi.** — Pour des points relativement voisins de la paroi, mais toujours en négligeant le frottement laminaire, les relations (4) et (5) peuvent s'écrire, en prenant les origines des y à la paroi [5] :

$$\left(\frac{du}{dy}\right) = \frac{1}{k}\sqrt{\frac{f}{\rho}}\,\frac{1}{y} \qquad (6)$$

$$u - u_0 = \frac{1}{k}\sqrt{\frac{f}{\rho}}\log_e\frac{y}{r}. \qquad (6^{bis})$$

De façon plus précise, Karman (1930) a montré que la vitesse u pouvait se mettre sous la forme générale

$$\boxed{\frac{u}{\sqrt{\frac{f}{\rho}}} = \frac{1}{k}\log_e\left(\sqrt{\frac{f}{\rho}}\,\frac{y}{\nu}\right) + \text{const.}} \qquad (7)$$

qui, en adoptant les grandeurs réduites,

$$U^* = \frac{u}{\sqrt{\frac{f}{\rho}}}, \qquad Y^* = \frac{y}{\nu\sqrt{\frac{\rho}{f}}}$$

se traduit par une droite en coordonnées logarithmiques. La figure 2 donne la comparaison entre la formule (7) et l'expérience; une droite représente bien les résultats expérimentaux jusqu'à des valeurs de Y^* de l'ordre de 100; mais, en dessous de cette valeur, les points expérimentaux s'écartent de la droite, et cela d'autant plus que l'on approche de la paroi; il faut évidemment voir là l'influence du frottement laminaire.

On peut essayer d'introduire cette dernière influence en se bornant d'abord à préciser les ordres

[5] Pour ne pas compliquer les notations nous conservons y pour désigner la distance à la paroi.

de grandeur. Une première façon d'opérer consiste à rechercher la distance à la paroi ($y = \delta'$) pour laquelle le gradient de vitesses à la paroi, tel qu'il résulte du frottement laminaire, c'est-à-dire $\frac{f}{\mu}$, est égal à celui fourni par l'équation (6); cela revient,

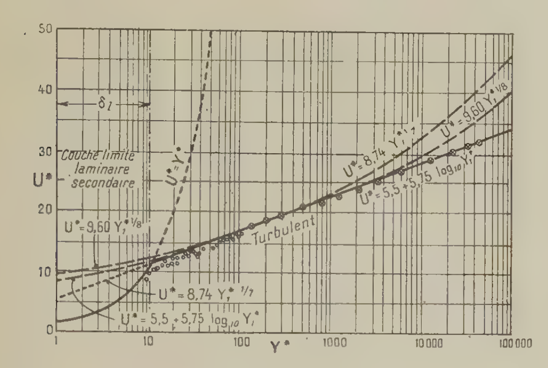


Fig. 2 (Karman).

en d'autres termes, à raccorder la courbe des vitesses (6 *bis*) avec la droite de frottement laminaire; on obtient ainsi, pour la distance cherchée, la valeur

$$\delta' = \frac{\nu}{k}\sqrt{\frac{\rho}{f}} \tag{8}$$

et, pour la vitesse en ce point,

$$u' = \frac{f\delta'}{\mu} = \frac{1}{k}\sqrt{\frac{f}{\rho}}. \tag{8bis}$$

On remarquera que les grandeurs réduites U* et Y* envisagées par Karman ne sont autres que les grandeurs : $\frac{u}{ku'}$ et $\frac{y}{k\delta}$.

On peut également [6], dans l'intégration de Karman [éq. (4)], calculer la valeur de la constante a de façon que, pour $y = r$, $\frac{du}{dy}$ ne soit pas infini, mais égal à $\frac{f}{\mu}$. Cela conduit immédiatement aux relations

$$a = \sqrt{r} + \frac{\delta'}{2\sqrt{r}} \quad \text{(au lieu de } \sqrt{r}\text{, Karman)},$$

$$\boxed{u = \frac{f\delta'}{\mu}\log_e\left(1 + \frac{y}{\delta'}\right)}. \tag{9}$$

Un résultat identique peut être obtenu par une voie toute différente. Le frottement turbulent exprimé par l'équation (2) peut se traduire en admettant en tout point un coefficient de viscosité « turbulente » μ', analogue à μ, ayant pour valeur $\mu' = \rho l v'$ et variable avec la distance à la paroi. Écrire qu'à une distance δ'' [7] il y a continuité des $\frac{du}{dy}$ revient à admettre qu'en ce point $\mu' = \mu$, c'est-à-dire que les frottements turbulent et laminaire sont égaux. On voit, en outre, que, si l'équation (6) est valable, l'on a, pour un point à distance y de la paroi, la relation

$$\frac{\mu'}{\mu} = \frac{y}{\delta''}. \tag{10}$$

En tout point l'addition des deux frottements conduit à la relation

$$\tau = (\mu' + \mu)\frac{du}{dy} = \mu\left(1 + \frac{y}{\delta''}\right)\frac{du}{dy}. \tag{11}$$

Appliquée au voisinage immédiat de la paroi ($\tau = f$) la relation précédente donne

$$u = \frac{f\delta''}{\mu}\log_e\left(1 + \frac{y}{\delta''}\right). \tag{12}$$

Une telle formule ne se montre pas en accord avec les valeurs expérimentales; nous verrons qu'en outre elle conduirait à des valeurs des coefficients de convection en désaccord avec l'expérience. Nous sommes donc amené, dès maintenant, à conclure qu'au voisinage immédiat de la paroi la relation logarithmique de Karman ne représente pas la réalité. Il ne faut pas s'en étonner, le raisonnement de Karman s'applique, en effet, uniquement à la zone turbulente pure et ne peut s'étendre à la zone dans laquelle la turbulence se trouve amortie par le voisinage de la paroi.

4. **Relation entre frottement et convection en régime turbulent. Loi de similitude de Reynolds.** — Dans un fluide en écoulement laminaire, le frottement et la convection résultent de l'agitation moléculaire qui transporte, d'une couche à une autre, d'une part de la quantité de mouvement, d'autre part de la chaleur. Dans le cas des gaz des considérations très simples de cinétique, faisant intervenir le libre parcours des molécules, permettent de chiffrer le coefficient de viscosité μ et la conductibilité calorifique λ et de montrer, de façon simple, que ces deux grandeurs ainsi que la chaleur spécifique C sont telles que le nombre sans dimensions $\frac{C\mu}{\lambda}$ est indépendant de la température et de la pression. Nous désignerons, par la suite, ce nombre par Pr (nombre de Prandtl-Stanton); pour un liquide il ne sera plus indépendant de la température.

Dans un écoulement turbulent le frottement et la convection résultent d'un transport macroscopique

[6] G. Ribaud, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 460.

[7] Dans la suite, la distance à la paroi pour laquelle frottements laminaire et turbulent sont égaux, sera représentée par δ'', pour éviter une confusion avec δ' [éq. (6)]. Sur la figure 1, cette distance serait approximativement celle correspondant au point de rencontre des droites OA et BC.

de matière d'une couche à l'autre, entraînant un échange de quantité de mouvement et de chaleur. Le frottement turbulent local τ [formule (2)] prend une expression analogue à celle du frottement visqueux, dans laquelle l et v' jouent le même rôle que le libre parcours et la vitesse moléculaire; quant à la quantité de chaleur transmise par seconde à travers l'unité de surface perpendiculaire à Oy, elle peut s'écrire :

$$q = \rho l v' C \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y} = mlC \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y} \tag{13}$$

(C, chaleur spécifique du fluide, à pression constante, rapportée à l'unité de masse; T, température du fluide, ou mieux : excès de la température du fluide sur celle de la paroi).

Des équations (2) et (13) il résulte qu'en tout point de la zone turbulente on a la relation de similitude (Reynolds, 1884) :

$$\boxed{\frac{\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}}{\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}} = \frac{q}{C\tau}}. \tag{14}$$

On peut donner à cette relation une forme différente, d'application plus directe, par le raisonnement suivant, un peu plus complet que celui de Reynolds.

Considérons d'abord le cas du cylindre, avec origine des y sur l'axe; soient f le frottement à la paroi, r le rayon. Par unité de longueur du conduit la force totale de frottement $2\pi rf$ n'est autre que l'intégrale de la quantité $2\pi\,\mathrm{d}(y\tau)$ étendue de zéro à r; autrement dit on peut écrire, en s'aidant de l'équation (2),

$$\begin{aligned} 2\pi rf &= \int_0^r 2\pi\,\mathrm{d}(y\tau) \\ &= 2\pi \int_0^r \left[mly \frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}y^2}\,\mathrm{d}y + \frac{\mathrm{d}(mly)}{\mathrm{d}y}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\,\mathrm{d}y \right]. \end{aligned} \tag{15}$$

Partant de l'équation (13) on peut, de même, écrire pour la quantité de chaleur transmise par centimètre carré de la paroi

$$\begin{aligned} 2\pi rQ &= \int_0^r 2\pi\,\mathrm{d}(yq) \\ &= 2\pi C \int_0^r \left[mly \frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}y^2}\,\mathrm{d}y + \frac{\mathrm{d}(mly)}{\mathrm{d}y}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\,\mathrm{d}y \right]. \end{aligned} \tag{16}$$

La comparaison des deux équations (15) et (16) montre que l'on a nécessairement

$$\frac{\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}}{\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}} = \frac{\dfrac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}y^2}}{\dfrac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}y^2}} = \frac{Q}{Cf}. \tag{17}$$

On pourrait exprimer les mêmes relations dans le cas du plan, les intégrations s'effectuant ici entre o et l'épaisseur δ de la couche turbulente; pour le plan, on peut également écrire en un point

$$\frac{\partial\tau}{\partial y} = \rho u \frac{\partial u}{\partial x} = ml \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial(ml)}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial y},$$

$$\frac{\partial q}{\partial y} = \rho C u \frac{\partial T}{\partial x} = mlC \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial(ml)}{\partial y} C \frac{\partial T}{\partial y}.$$

Ces relations montrent qu'en tout point le rapport $\frac{\partial T}{\partial x}\Big/\frac{\partial u}{\partial x}$ est lui aussi donné par la relation (17).

En conclusion, si l'on appelle T_0 et u_0 la température et la vitesse sur l'axe, T et u les mêmes quantités au point d'ordonnée y, la relation (17) s'écrit

$$\frac{T_0 - T}{u_0 - u} = \frac{Q}{Cf} \tag{18}$$

ou encore

$$\frac{1 - \dfrac{T}{T_0}}{1 - \dfrac{u}{u_0}} = \frac{Q}{Cf}\frac{u_0}{T_0}. \tag{19}$$

Cette dernière expression montre que, si l'on trace (*fig.* 3) les courbes représentant $\frac{T}{T_0}$ et $\frac{u}{u_0}$ en fonction de y, ces courbes sont semblables;

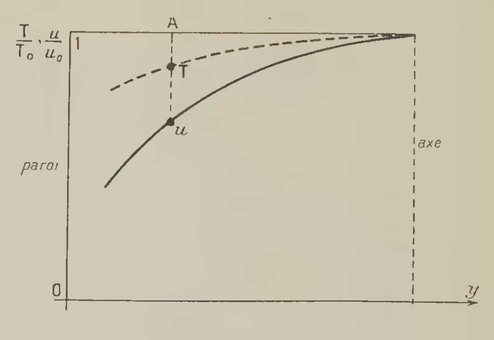


Fig. 3.

autrement dit, dans toute la zone turbulente, l'on a entre les longueurs AT et Au la relation

$$\frac{AT}{Au} = \frac{Q}{Cf}\frac{u_0}{T_0}.$$

5. **Coefficient de convection. Expression de Reynolds-Stanton** ([8]). — Si l'on néglige la couche laminaire secondaire et si l'on suppose que le noyau turbulent s'étend jusqu'à la paroi, cela revient à écrire, dans la relation (18) que, pour la paroi, l'on a $T = u = 0$; dès lors, $\frac{T_0}{u_0} = \frac{Q}{fC}$ ou, en expli-

([8]) STANTON, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A, **190**, 1897, **67**, p. 159.

citant le coefficient de convection $\alpha_0 = \frac{Q}{T_0}$ [9],

$$\boxed{\alpha_0 = \frac{fC}{u_0}}, \qquad (20)$$

valable aussi bien pour le cylindre que pour le plan. Traduite en nombres sans dimensions la relation précédente peut s'écrire indifféremment (C_f, coefficient de frottement; $\mathcal{R}$, nombre de Reynolds) :

$$\boxed{\frac{\alpha_0}{C\rho u_0} = \frac{f}{\rho u_0^2} \quad \text{ou} \quad \mathfrak{M}_0 = \frac{1}{2} C_f}, \qquad (21)$$

$$\boxed{\frac{\alpha_0 d}{\lambda} = \frac{fCd}{\lambda u_0} \quad \text{ou} \quad \mathcal{B}_0 = \frac{1}{2} C_f \mathcal{R}_{u_0 d} Pr}. \qquad (22)$$

6. **Expression de Prandtl** [10]. — Prandtl a fait remarquer avec juste raison que, pour obtenir une expression correcte du coefficient de convection, il convient de tenir compte de la couche laminaire secondaire; nous verrons, en effet, que, dans le cas des fluides très visqueux, c'est elle qui, au point de vue convection, joue le rôle prépondérant.

Désignons par T' et u' la température et la vitesse dans la couche de séparation entre les zones laminaire et turbulente. La relation (18), relative à la zone turbulente, s'écrit ici :

$$\frac{T_0 - T'}{u_0 - u'} = \frac{Q}{fC}. \qquad (23)$$

Dans la zone laminaire, si l'on admet que le fluide est immobile, la quantité de chaleur Q s'écrit : $Q = \lambda \frac{T'}{\delta'}$ ou, en tenant compte de la relation $f = \mu \frac{u'}{\delta'}$ qui traduit le frottement dans la couche laminaire,

$$Q = \frac{\lambda f}{\mu u'} T' = T' \frac{fC}{u'} \frac{1}{Pr}. \qquad (24)$$

Les deux équations (23) et (24) permettent d'écrire

$$Q = \frac{T_0 - T'}{\frac{u_0 - u'}{fC}} = \frac{T'}{\frac{u'}{fC} Pr} = \frac{T_0 fC}{u - u' + u' Pr}.$$

Le coefficient de convection, rapporté à la température T_0, s'écrit alors (formule de Prandtl).

$$\left\{\begin{array}{l} \boxed{\alpha_0 = \dfrac{\frac{fC}{u_0}}{1 + \frac{u'}{u_0}(Pr - 1)}} \\ \boxed{\dfrac{\alpha_0 d}{\lambda} = \dfrac{1}{2} C_f \mathcal{R}_{u_0 d} \dfrac{Pr}{1 + \frac{u'}{u_0}(Pr - 1)}} \end{array}\right. \qquad (25)$$

Dans le raisonnement précédent on admet implicitement que la quantité de chaleur et le frottement local restent constants depuis l'entrée dans la zone laminaire jusqu'à la paroi; étant donnée la très faible épaisseur de la couche laminaire une telle approximation est pleinement justifiée.

On remarquera que, dans le cas des gaz, pour lesquels le nombre de Prandtl est voisin de l'unité, le dénominateur de l'expression précédente est très sensiblement égal à 1 [11]; la formule de Prandtl devient identique à celle de Reynolds-Stanton [formule (20)].

7. **Résultats expérimentaux relatifs à la convection en régime turbulent dans un conduit cylindrique. Formules empiriques.** — Nous ne discuterons pas ici les techniques de mesures des coefficients de convection; nous n'examinerons pas davantage, dans le détail, les résultats de ces mesures, que l'on trouvera dans les ouvrages spéciaux. Faute de place nous nous contenterons de reproduire quelques figures traduisant des résultats expérimentaux.

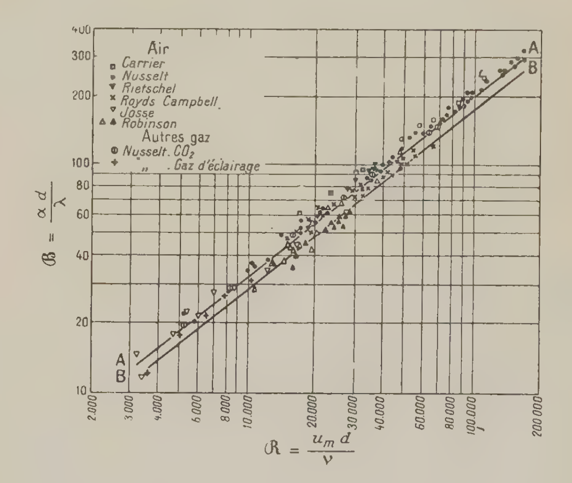


Fig. 4.

Pour les divers gaz, le nombre de Prandtl-Stanton $\left(\frac{\mu C}{\lambda}\right)$ étant peu différent de l'unité, les formules de Reynolds-Stanton [formule (22)] et de Prandtl [formule (25)] diffèrent très peu; en coordonnées logarithmiques, avec $\mathcal{R}_{ud}$ en abscisses et $\mathcal{B} = \frac{\alpha_m d}{\lambda}$ en ordonnées, les expériences sont très convenablement représentées par une droite de pente 0,8 (*fig.* 4); la droite B, qui traduit la formule (22), donne, on le voit, une représentation moins satisfaisante que la droite A, laquelle tient

[9] Nous désignons le coefficient de convection $\frac{Q}{T_0}$ par la notion α_0 pour indiquer qu'il est rapporté à la température T_0.
[10] PRANDTL, *Phys. Zts.*, 1910, **11**, p. 1072.

[11] Égal à 0,92 pour l'air, à 0,95 pour le gaz carbonique et à 1,06 pour la vapeur d'eau. Dans la suite, nous désignerons ce dénominateur par la lettre N.

compte du dénominateur de la formule (25). Cette dernière, qui peut s'écrire $\mathcal{B} = 0{,}023\,\mathcal{R}^{0,8}\,Pr^{0,8}$, s'accorde, de façon pleinement satisfaisante, avec la formule empirique admise dès 1909 par Nusselt, dans le cas des gaz :

$$\mathcal{B} = 0{,}0255(\mathcal{R}\,Pr)^{0,786}.$$

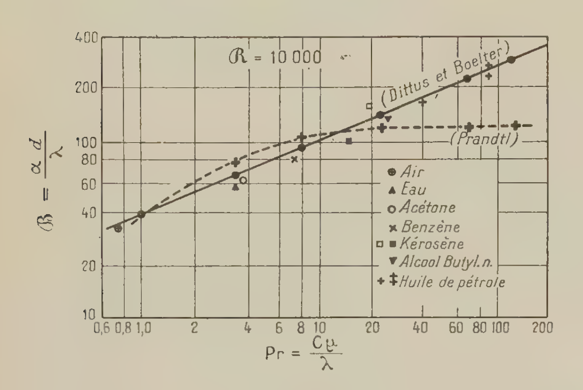


Fig. 5.

Dans le cas des liquides l'accord entre la théorie de Prandtl et l'expérience se montre peu satisfaisant; en particulier, pour les liquides très visqueux

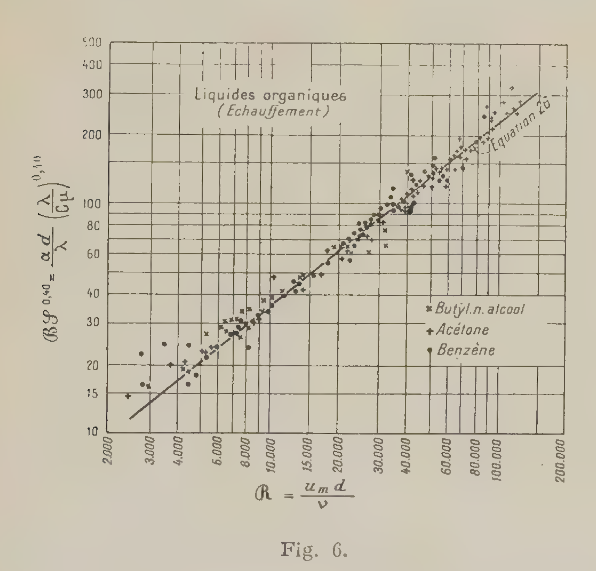


Fig. 6.

(huiles), la formule (25) conduirait à une expression du nombre de Biot $\frac{\alpha\, d}{\lambda}$ indépendante de Pr, résultat contredit par l'expérience. En particulier si, comme l'ont fait Dittus et Bœlter (*fig.* 5), on se préoccupe de rechercher l'influence du facteur Pr en opérant sur divers fluides et maintenant constant le nombre de Reynolds ($\mathcal{R} = 10\,000$ dans la figure 5), on trouve, en coordonnées logarithmiques, une droite de pente voisine de 0,4.

La formule empirique suivante :

$$\boxed{\mathcal{B} = 0{,}0225\,\mathcal{R}^{0,8}\,Pr^{0,4}} \qquad (26)$$

permet de traduire fidèlement les résultats expérimentaux; c'est la formule pratique généralement

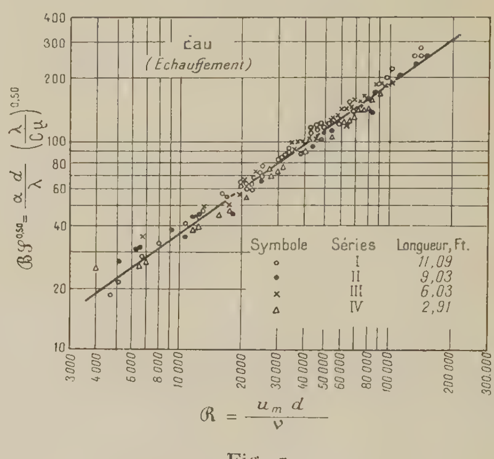


Fig. 7.

admise par les techniciens américains. A la vérité, certains expérimentateurs ont proposé des exposants

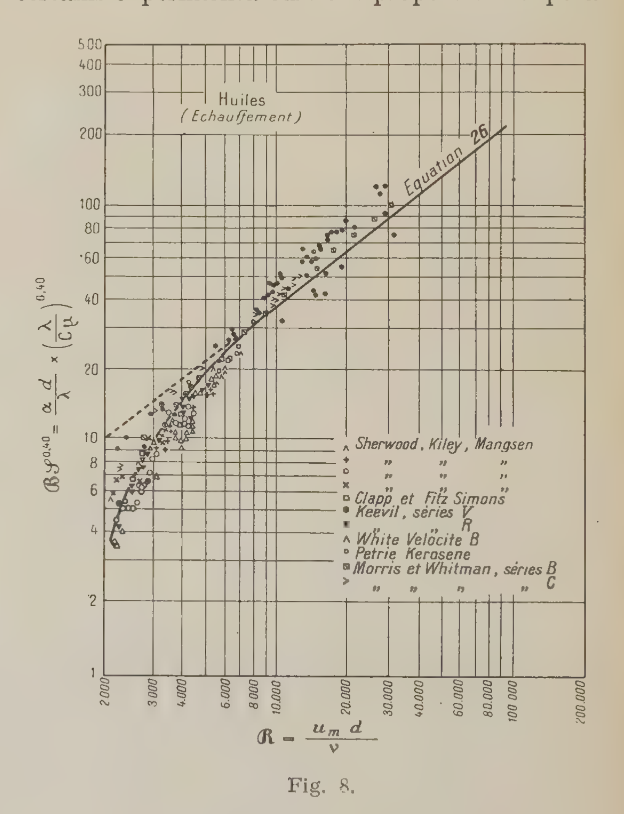


Fig. 8.

un peu différents, en particulier Kraussold qui, pour traduire ses mesures personnelles, propose un exposant de Pr compris entre 0,30 et 0,37.

Nous reviendrons plus loin sur cette question du désaccord entre la théorie de Prandtl et l'expérience; contentons-nous ici de reproduire les résultats des nombreuses mesures effectuées sur divers liquides. Les figures 6 à 9, empruntées à l'excellent ouvrage

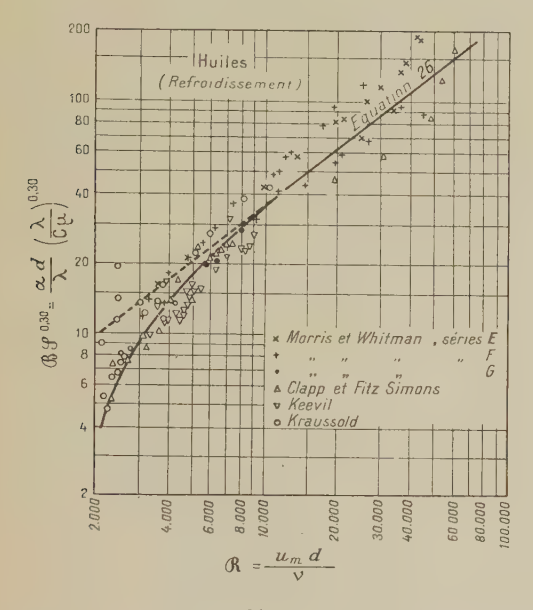


Fig. 9.

de Mc Adams ([12]), permettent de se faire une idée d'ensemble de la concordance de la formule empirique (26) avec l'expérience. Dans ce but, on a porté en abscisses le nombre de Reynolds, et en ordonnées, non plus le nombre de Biot, mais le produit de ce nombre par $\left(\frac{\lambda}{C\mu}\right)^n$. Pour divers liquides organiques : benzène, acétone, alcool butylique normal, la figure 6, avec $n = 0{,}4$, rend parfaitement compte des résultats. Dans le cas de l'eau $\left(\frac{\mu C}{\lambda} \text{ voisin de } 3\right)$ les expériences s'accordent mieux avec $n = 0{,}5$ (*fig.* 7).

Pour les liquides de forte viscosité $\left(\text{huiles} : \frac{\mu C}{\lambda} \text{ supérieur à } 100\right)$ les figures 8 et 9 conduisent à un exposant n un peu différent suivant que le liquide s'échauffe ($n = 0{,}4$) ou se refroidit ($n = 0{,}3$).

8. **Remarques sur le calcul du coefficient de convection donné par Prandtl.** — Nous venons de voir que le calcul de Prandtl conduisait à une expression du coefficient de convection s'accordant mal avec l'expérience pour les liquides visqueux.

Nous avons été conduit à faire ([13]), au sujet de ce calcul, un certain nombre de remarques que nous résumons ici. Dans son étude Prandtl sépare l'espace en deux zones : d'une part, la zone turbulente, d'autre part, la zone laminaire secondaire, d'épaisseur δ', dans laquelle la vitesse varie linéairement de 0 à u'. On suppose évidemment, de façon implicite, que la droite des vitesses laminaires est tangente en u' (*fig.* 10) à la courbe des vitesses dans la zone turbulente, la tangente commune ayant pour pente

$$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right) = \frac{f}{\mu} = \frac{u'}{\delta'}.$$

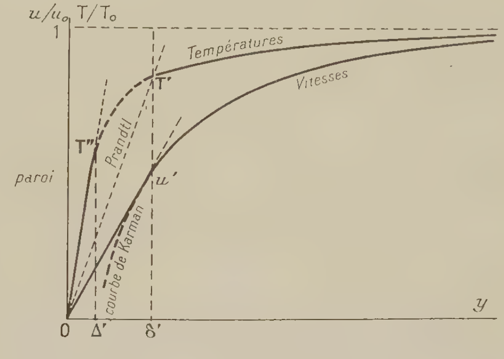


Fig. 10.

Dans la région turbulente la courbe des températures se déduit de celle des vitesses par la loi de similitude de Reynolds [formule (20)]; à la limite des deux zones la pente de cette courbe a pour valeur

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)_{\text{turb.}} = \frac{Q}{fC}\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)_{\text{lam.}} = \frac{Q}{C\mu}.$$

Écrire avec Prandtl que, pour la couche laminaire, le coefficient de convection a pour valeur $\frac{\lambda}{\delta'}$, revient à admettre que, dans cette zone laminaire, la courbe des températures est la droite OT' de pente

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)_{\text{lam.}} = \frac{Q}{\lambda}.$$

Les deux expressions précédentes montrent, qu'au raccordement des deux zones d'écoulement, *il n'y a pas continuité des* $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}$; le rapport des gradients de température dans les deux zones a pour valeur $\frac{C\mu}{\lambda} = Pr$.

Il paraît indispensable de donner une théorie qui rétablisse la continuité du gradient $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}$.

Pour arriver à ce résultat, il nous semble utile de faire, au préalable, l'importante remarque suivante. En un point donné la force de frottement local τ résulte de la superposition du frottement turbulent et du frottement laminaire, ce qui conduit, en tenant compte de l'expression (2), à la relation

$$\tau = (\mu + ml)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y} = \mu\left(1 + \frac{ml}{\mu}\right)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}. \tag{27}$$

([12]) Mc Adams, *Heat Transmission*.
([13]) G. Ribaud, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 460 et p. 541.

Quant à la quantité de chaleur q transmise, on doit la considérer comme la somme de la convection turbulente [formule (13)] et de la convection laminaire, ce qui fournit l'expression

$$q = (\lambda + mlC)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y} = \lambda\left(1 + \frac{mlC}{\lambda}\right)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}$$
$$= \lambda\left(1 + Pr\,\frac{ml}{\mu}\right)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}. \qquad (28)$$

La comparaison des derniers termes des deux formules précédentes montre que, *pour un fluide visqueux* (Pr élevé) *lorsqu'on se rapproche de la paroi, l'effet de la turbulence se fait sentir beaucoup plus longtemps sur la convection que sur le frottement.* Pour rétablir la continuité des gradients de température, il est donc logique de prolonger, dans la zone laminaire, la courbe des températures valable pour la zone turbulente, jusqu'au point T'' de raccordement avec la droite des températures issue de l'origine (*fig.* 10).

9. Essai de théorie complète. Formule générale. — Pour prolonger la courbe des températures entre T' et T'', on peut songer à utiliser l'expression (6) de Karman au voisinage de la paroi

$$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)_{\text{turb.}} = \frac{f}{\mu}\,\frac{\delta''}{y} \qquad (29)$$

y, distance à la paroi.

De cette relation on déduit aisément le gradient de température, et la température T :

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)_{\text{turb.}} = \frac{Q}{C\mu}\,\frac{\delta''}{y}, \qquad T_0 - T = \frac{Q\delta''}{C\mu}\operatorname{Log} y + \text{const.}$$

T'' n'est autre que le point de contact de la courbe des températures avec la droite issue de l'origine et de pente $\frac{Q}{\lambda}$, l'ordonnée Δ'' de ce point est fournie immédiatement par la relation $\Delta'' = \frac{\delta''}{Pr}$ et la valeur de la température T'' est donnée par la formule

$$T' - T'' = \frac{Q\delta''}{C\mu}\operatorname{Log} Pr.$$

Le calcul du coefficient de convection s'achève aisément, comme dans le raisonnement de Prandtl, et fournit l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{\dfrac{fC}{u_0}}{1 + \dfrac{u''}{u_0}\operatorname{Log} Pr}.$$

Une comparaison de cette formule avec l'expérience montre que les valeurs de α calculées sont notablement plus élevées que les valeurs expérimentales, du moins pour les grandes valeurs du nombre de Prandtl; en outre, la variation de α ou $\mathcal{B}$ avec Pr ne s'accorde en aucune façon avec la courbe reproduite à la figure 5. On arrive ainsi à la même conclusion que celle fournie plus haut par l'étude de la courbe des vitesses; la relation logarithmique des vitesses ne traduit pas l'expérience au voisinage immédiat de la paroi.

On peut se proposer de rechercher une loi de vitesses permettant de concilier le calcul et l'expérience; il faut, en particulier, pour que la formule (25) laisse apparaître au numérateur Pr avec l'exposant 1/3, que, pour les grandes valeurs de Pr, l'expression finale contienne le dénominateur à la puissance 2/3.

Admettons qu'au voisinage de la paroi le gradient de vitesse soit représenté par une relation analogue à la formule (29), mais dans laquelle $\frac{\delta''}{y}$ figure avec l'exposant n

$$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)_{\text{turb.}} = \frac{f}{\mu}\left(\frac{\delta''}{y}\right)^{n}. \qquad (30)$$

Les calculs, développés comme plus haut, conduisent immédiatement aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)_{\text{turb.}} = \frac{Q}{C\mu}\left(\frac{\delta''}{y}\right)^{n}, \qquad \frac{\delta''}{\Delta''} = P^{\frac{1}{n}}$$
$$T' - T'' = \frac{Q\delta''}{C\mu}\,\frac{1}{n-1}\left(Pr^{\frac{n-1}{n}} - 1\right)$$

et le coefficient de convection α_0 prend pour valeur

$$\alpha_0 = \frac{\dfrac{fC}{u_0}}{1 + \dfrac{u''}{u_0}\,\dfrac{n}{n-1}\left(Pr^{\frac{n-1}{n}} - 1\right)}.$$

Pour que cette expression traduise les faits expérimentaux, l'on doit avoir :

$$\frac{n-1}{n} = \frac{2}{3} \qquad \text{ou} \qquad n = 3.$$

La « couche laminaire thermique » Δ'' est alors reliée à la couche laminaire dynamique δ'' par la relation $\frac{\Delta''}{\delta''} = Pr^{-\frac{1}{3}}$, et, si l'on admet pour $\frac{u''}{u_0}$ la valeur 0,5 (*fig.* 1 *bis*), le coefficient de convection s'exprimera numériquement par les formules

$$\boxed{\alpha_0 = \frac{\dfrac{fC}{u_0}}{1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}}\ \text{[14]}, \qquad (31)$$

$$\boxed{\frac{\alpha_0 d}{\lambda} = \frac{1}{2}\,C_f\,\mathcal{R}_{u_0 d}\,\frac{Pr}{1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}}. \qquad (31\,bis)$$

Ces expressions du coefficient de convection s'accordent très bien avec l'expérience; pour le

[14] Dans la suite, nous désignerons par N le dénominateur de cette expression.

vérifier, on peut, par exemple, se proposer de rechercher la variation, en fonction de Pr, de la fraction $\varpi = \frac{Pr}{1 + 0,75(Pr^{\frac{2}{3}} - 1)}$ qui figure dans l'expression (31bis) du nombre de Biot-Nusselt. Le Tableau I donne quelques valeurs comparatives de ϖ et Pr; nous y avons également porté les valeurs du rapport $\varpi' = \frac{Pr}{1 + 0,30(Pr - 1)}$ qui figure dans l'expression (25) de Prandtl. Ces valeurs, reportées sur la figure 5, en disques noirs pour ϖ, en croix noires pour ϖ', montrent le parfait accord de ϖ avec la droite de Dittus et Bœlter, et la discordance de ϖ' avec cette même droite. Pour des valeurs de $\frac{\mu C}{\lambda}$ de l'ordre de 100 (huiles), la formule de Prandtl donne des valeurs de α deux fois trop faibles.

Tableau I. — *Valeurs des fractions*

$$\varpi = \frac{Pr}{1 + 0,75(Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad \text{et} \quad \varpi' = \frac{Pr}{1 + 0,30(Pr - 1)}$$

en fonction de Pr.

	Valeurs de			
$Pr = \frac{C\mu}{\lambda}$.	ϖ.	$\frac{\log \varpi}{\log Pr}$.	ϖ'.	$\frac{\log \varpi'}{\log Pr}$.
1	1	–	1	–
2	1,39	0,48	1,54	0,62
3,4	1,74	0,45	1,98	0,57
8	2,46	0,43	2,6	0,46
27	3,85	0,41	3,07	0,34
64	5,25	0,40	3,22	0,28
125	6,6	0,39	3,27	0,255

Non seulement l'expression générale (31bis) s'accorde dans l'ensemble avec les données expérimentales actuelles, mais elle permet même d'expliquer certaines particularités comme celle de l'eau pour laquelle les mesures, comme nous l'avons vu, s'accordent mieux, dans la formule empirique (26), avec un exposant 0,5 qu'avec l'exposant 0,4. Pour pouvoir traduire fidèlement les résultats expérimentaux par des droites logarithmiques analogues à celles des figures 6 à 9, il importe de prendre comme ordonnée le nombre de Biot-Nusselt divisé par une puissance p de Pr, telle que $(Pr)^p = \varpi$, c'est-à-dire égale à $\frac{\log \varpi}{\log Pr}$. On trouvera, dans la colonne 3 du Tableau I les valeurs de ce rapport, pour diverses valeurs de Pr; on voit que, pour les liquides dont le nombre de Prandtl-Stanton est de l'ordre de 2, tel est le cas pour l'eau au voisinage de 80°, l'exposant p est très voisin de 0,5; pour les valeurs croissantes de Pr il tend vers une valeur très sensiblement égale à 0,4, ce qui est en parfaite concordance avec l'expérience.

10. **Courbes des vitesses et des températures, au voisinage de la paroi, déduites des mesures de convection.** — Nous avons vu que les mesures de frottement turbulent ne pouvaient nous fournir aucune indication sur la courbe des vitesses au voisinage de la paroi, cette dernière zone n'intervenant pratiquement pas dans le frottement total. En revanche, dans le cas des liquides de haute viscosité, la quantité de chaleur convectée à la paroi dépend à peu près uniquement de la répartition des vitesses dans la couche laminaire; cette couche fait en effet intervenir dans la formule (31) le terme en $P^{\frac{2}{3}}$ qui est prépondérant dans l'expression de α.

L'excellente concordance entre l'expérience et le calcul du coefficient de convection donné plus haut pour les fluides visqueux, amène à conclure que la loi du frottement turbulent au voisinage de la paroi doit être assez exactement représentée par la formule (30) avec $n = 3$. Si l'on superpose la viscosité laminaire et la « viscosité turbulente » l'expression de la force de frottement à la paroi peut, dès lors, s'écrire

$$f = \mu \left[1 + \left(\frac{y}{\delta''} \right)^3 \right] \frac{du}{dy},$$

expression qui fournit immédiatement, par intégration,

$$\boxed{u = \frac{f\delta''}{\mu} \int_0^{\frac{y}{\delta''}} \frac{d\left(\frac{y}{\delta''}\right)}{1 + \left(\frac{y}{\delta''}\right)^3}}. \qquad (32)$$

On trouvera, sur la figure 11, en trait plein (courbe OAB_3), la courbe des vitesses calculée à partir de la formule précédente; nous avons porté sur cette figure les valeurs expérimentales obtenues par Van der Hegge Zijnen le long d'un plan (*fig.* 1 *bis*) en choisissant, pour δ'', la valeur 0,5 mm ($u = 600$ cm : sec) (courbe en pointillé). On voit que, jusqu'à des valeurs de $\frac{y}{\delta''}$ de l'ordre de 2, l'accord avec l'expérience est pleinement satisfaisant.

Si l'on précise que la valeur de δ'' admise dans notre calcul est nettement plus élevée que celle adoptée en général comme épaisseur de la couche laminaire secondaire, on voit que la courbe théorique (32) coïncide avec l'expérience jusqu'à des distances de la paroi de l'ordre de trois fois l'épaisseur de la couche laminaire secondaire; elle s'étend, en particulier, à presque toute la zone, jusqu'ici mal précisée, de raccordement entre régime laminaire et régime turbulent pur; un tel accord peut être considéré comme tout à fait satisfaisant. En réalité, entre $y = 2\delta''$ et $y = 4\delta''$, la courbe des vitesses

s'accorde mieux avec la formule (32) dans laquelle on introduit l'exposant 2,5 au lieu de 3.

Il reste entendu que, à des distances plus grandes de la paroi pour lesquelles le frottement laminaire ne joue plus aucun rôle, la théorie et la formule de Karman [formule (7)], qui traduisent le frottement turbulent pur, conservent toute leur valeur ([15]).

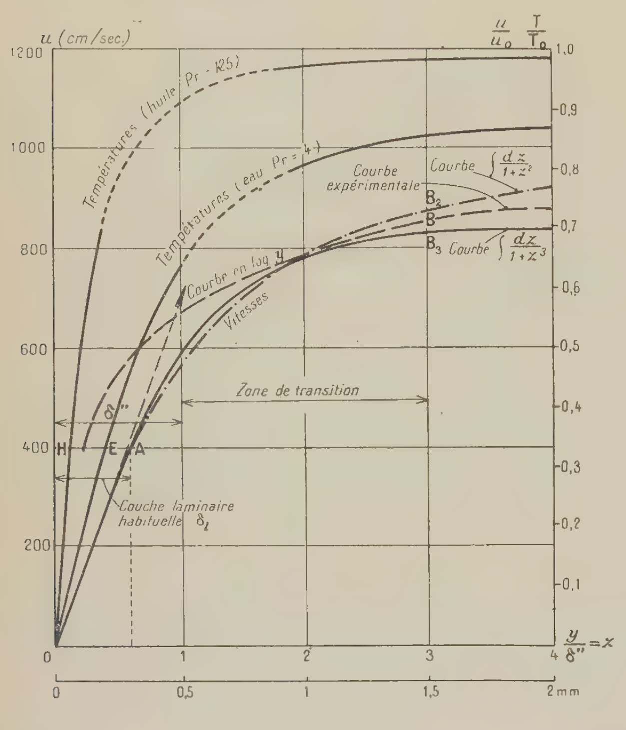


Fig. 11.

Étudions maintenant la forme de la courbe des températures au voisinage de la paroi. Si, dans la relation (28), nous explicitons la valeur du rapport $\frac{ml}{\nu}$ il vient immédiatement

$$Q = \lambda\left[1 + Pr\left(\frac{y}{\delta''}\right)^3\right]\frac{dT}{dy},$$

équation dont l'intégration fournit

$$T = \frac{Q}{\lambda}\int_0^y \frac{dy}{1 + Pr\left(\frac{y}{\delta''}\right)^3} = \frac{Q\delta''}{\lambda\sqrt[3]{Pr}}\int_0^z \frac{dz}{1+z^3} \qquad (33)$$

avec $z = \sqrt[3]{Pr}\,\frac{y}{\delta''} = \frac{y}{\Delta''}$ (Δ'' épaisseur de la « couche laminaire thermique »).

On voit que la courbe des températures au voisinage immédiat de la paroi est de même forme que celle des vitesses; on peut passer de l'une à l'autre par une réduction de la distance y à la paroi effectuée dans le rapport $\sqrt[3]{Pr}$. On arrive ainsi à la conclusion que, pour les liquides visqueux comme les huiles ($Pr = 100$), la décroissance brusque de la température s'effectue dans une épaisseur cinq fois plus faible que l'épaisseur de la « couche laminaire dynamique ». La figure 11 donne l'allure de la courbe des températures au voisinage de la paroi, dans le cas d'une huile ($Pr = 125$) et de l'eau ($Pr = 4$).

11. Comparaison des courbes de vitesses et de températures.

— Les mesures conjuguées de vitesses et de températures dans la couche limite

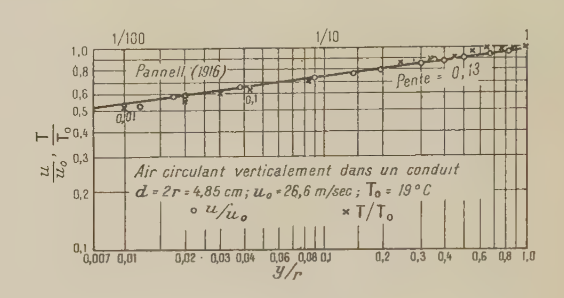


Fig. 12.

turbulente (Pannell, Jurges, Elias) ont montré que, dans le cas des gaz, les profils des vitesses et des températures sont identiques. La figure 12 représente les résultats obtenus par Pannell dans le cas d'une conduite verticale chauffée électriquement et

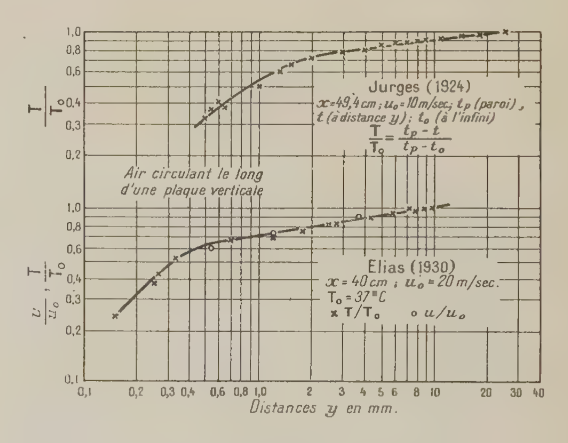


Fig. 13.

parcourue par un courant d'air turbulent. La figure 13 montre les résultats obtenus par Jurges et par Elias dans le cas d'une plaque verticale léchée par un courant d'air turbulent. Dans les deux cas, u est la vitesse en un point M de la couche limite situé à la distance y de la paroi; u_0 est la vitesse à la frontière de la couche limite située à la distance r

([15]) Ces dernières considérations seront développées dans une autre publication.

de la paroi (vitesse au loin dans le cas du plan; vitesse sur l'axe dans le cas de la conduite); T est la différence entre la température de la paroi et la température au point M; T_0 est la valeur que prend cette différence quand le point M est sur l'axe dans le cas d'une conduite cylindrique ou à la frontière de la couche-limite lorsque l'écoulement se fait le long d'un plan. Dans ce dernier cas, toutes ces valeurs s'entendent pour une même abscisse x comptée à partir du bord d'attaque. Les expériences d'Elias établissent l'égalité des rapports $\frac{u}{u_0}$ et $\frac{T}{T_0}$ aux divers points M de la couche, à la précision de 2 à 3 pour 100.

Dans le cas des liquides il serait absurde de rechercher, pour les températures, la même loi de puissance en $\frac{1}{7}$ que pour les vitesses; il est même possible de prévoir ce que doit être cette loi. Si l'on se reporte en effet à la relation (19) du paragraphe 4 et à la figure 3, l'on a

$$\frac{AT}{Au} = \frac{1-\frac{T}{T_0}}{1-\frac{u}{u_0}} = \frac{Qu_0}{fCT_0} = \frac{\alpha_0 u_0}{fC}.$$

Le nombre sans dimensions $\frac{\alpha_0 u_0}{fC}$, égal à 1 pour les gaz, n'est autre que l'inverse du dénominateur N de l'équation (31); par ailleurs, avec une approximation suffisante, la relation

$$1-\frac{T}{T_0} = \frac{1}{N}\left(1-\frac{u}{u_0}\right)$$

peut s'écrire

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{T}{T_0} = 1-\frac{1}{N}\left(1-\frac{u}{u_0}\right) &\cong \left[1-\left(1-\frac{u}{u_0}\right)\right]^{\frac{1}{N}} \\ &= \left(\frac{u}{u_0}\right)^{\frac{1}{N}} = \left(\frac{y}{r}\right)^{\frac{1}{7N}}\end{aligned}} \qquad (34)$$

autrement dit, dans la zone turbulente, le rapport $\frac{T}{T_0}$ s'exprime bien, en fonction de $\frac{y}{r}$ par une loi de puissance, mais la pente de la droite en coordonnées logarithmiques n'est plus $\frac{1}{7}$ mais $\frac{1}{7}N$.

Envisageons par exemple le cas de l'eau ($Pr = 4$); ici le nombre N a pour valeur [éq. (31)] :

$$1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right) = 2{,}2;$$

$\frac{T_0}{T}$ doit donc se traduire par une loi de puissance en $\left(\frac{y}{r}\right)^{\frac{1}{15}}$. On connaît à la vérité peu de mesures de répartitions de températures, et celles que l'on possède ont été effectuées sur des conduites horizontales, pour lesquelles la convection naturelle crée une dissymétrie dans la distribution des températures, surtout aux basses vitesses. Néanmoins les mesures de Woolfenden, effectuées sur l'eau, fournissent un rapport $\frac{T}{T_0}$ variant très sensiblement comme la puissance $\frac{1}{15}$ de $\frac{y}{r}$.

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que, dans le cas des liquides très visqueux, la chute de température dans l'épaisseur de la zone turbulente est extrêmement faible. Pour une huile ($Pr = 100$, $N = 20$), à la limite de la couche laminaire (*fig.* 11) la chute relative de température

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{1}{20}\,\frac{u_0 - u}{u_0}$$

est de l'ordre de 3 pour 100; dans le cas de l'eau, elle est de l'ordre de 25 pour 100.

12. **Température moyenne dans la section d'un conduit en régime d'écoulement turbulent.** — Nous avons précisé ailleurs ([16]) les diverses définitions que l'on peut donner de la température moyenne d'un fluide dans la section droite d'un conduit.

Du point de vue des échanges calorifiques avec l'extérieur, la température moyenne qu'il importe de considérer est celle que l'on obtiendrait si l'on recueillait, dans un mélangeur, l'ensemble du fluide qui débouche dans la section droite considérée. Elle fait intervenir la vitesse en chaque point de la section et peut s'écrire

$$T_m = \frac{\int_0^r 2\pi(r-y)\,uT\,dy}{\int_0^r 2\pi(r-y)\,u\,dy},$$

y, désignant la distance du point considéré à la paroi.

Si nous admettons que la température s'exprime par une loi de puissance $\frac{T}{T_0} = \left(\frac{y}{r}\right)^p$ nous avons

$$\begin{aligned}T_m &= T_0\,\frac{\int_0^r \frac{r-y}{r}\left(\frac{y}{r}\right)^p\left(\frac{y}{r}\right)^{\frac{1}{7}}\frac{dy}{r}}{\int_0^r \frac{r-y}{r}\left(\frac{y}{r}\right)^{\frac{1}{7}}\frac{dy}{r}} \\ &= T_0\,\frac{\left(\frac{1}{7}+1\right)\left(\frac{1}{7}+2\right)}{\left(\frac{1}{7}+p+1\right)\left(\frac{1}{7}+p+2\right)}.\end{aligned}$$

([16]) G. Ribaud, *Mémorial des Sciences physiques*, fasc. XL, 1939, p. 21.

Dans le cas d'un gaz $\left(p = \frac{1}{7}\right)$:

$$\frac{T_m}{T_0} = \frac{50}{60} = 0{,}83 \quad (^{17});$$

pour une huile $\left(p = \frac{1}{7},\ N = \frac{1}{140}\right)$:

$$\frac{T_m}{T_0} = 0{,}985.$$

De façon générale, le rapport $\frac{T_0}{T_m}$ peut s'écrire, avec une approximation suffisante :

$$\boxed{\frac{T_0}{T_m} = 1 + \frac{1}{5N}}. \quad (35)$$

Dans la pratique des mesures on évaluera T_m, si besoin est, à partir d'une mesure effectuée au voisinage immédiat de l'axe.

13. **Valeurs numériques des coefficients figurant dans l'expression du coefficient de convection.** — La formule (31) fixe la valeur du coefficient de convection α_0, rapporté à la température T_0. Elle peut s'écrire, en utilisant les nombres sans dimensions, et explicitant le coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds ([18]) :

$$\boxed{\frac{\alpha_0}{C\rho u_0} = \frac{C_f}{2}\frac{1}{N} = 0{,}035\,\mathcal{R}_{u_0 r}^{-0{,}25}\frac{1}{1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}}. \quad (36)$$

Pour les applications il est plus commode de faire intervenir dans les formules la vitesse moyenne u_m, ainsi que $\mathcal{R}_{u_m d}$ rapporté à u_m; il convient également d'utiliser la température moyenne T_m ; dans ces conditions, l'on a

$$\boxed{\frac{\alpha}{C\rho u_m} = 0{,}0245\,\mathcal{R}_{u_m d}^{-0{,}2}\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}\frac{1}{1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}}. \quad (37)$$

Pour les gaz le produit $\frac{u_m}{u_0}\cdot\frac{T_0}{T_m}$ est très sensiblement égal à 1; pour les fluides quelconques, on peut l'écrire $0{,}82\left(1 + \frac{1}{5N}\right)$.

Nous avons, pour diverses valeurs de Pr, réuni, dans le Tableau II, les valeurs de ce produit, ainsi que celles de la quantité $\frac{u_0}{u_m}\cdot\frac{T_0}{T_m}\cdot\frac{1}{N}$ qui figure dans l'expression (37).

Tableau II $\left(\frac{u_m}{u_0} = 0{,}82\right)$.

Valeurs de Pr.	Expression 37.			Expression 39.		
	$\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}$.	$\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}\frac{1}{N}$.	$\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}\frac{Pr^{0,6}}{N}$.	$\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}$.	$\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}\frac{1}{N}$.	$\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}\frac{Pr^{0,6}}{N}$.
1..........	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2..........	0,935	0,67	1,00	0,94	0,72	1,09
4..........	0,90	0,45	1,00	0,90	0,47	1,08
8..........	0,87	0,265	0,92	0,88	0,30	1,04
20..........	0,845	0,150	0,905	0,85	0,163	0,985
50..........	0.84	0,081	0,85	0,84	0,095	0,99
100..........	0,83	0,050	0,80	0,83	0,062	0,99

Valeurs du nombre de Biot-Nusselt. — Au lieu d'expliciter le nombre sans dimensions $\frac{\alpha}{C\rho u_m}$, on utilise souvent, dans les formules ou les représentations graphiques, le nombre de Biot-Nusselt $\mathcal{B} = \frac{\alpha d}{\lambda}$. On trouvera plus haut [formule 31bis)] l'expression de $\frac{\alpha_0 d}{\lambda}$; celle de $\frac{\alpha d}{\lambda}$, rapportée à la température moyenne T_m, s'écrit

$$\boxed{\frac{\alpha d}{\lambda} = 0{,}0245\,\mathcal{R}_{u_m d}^{0{,}8}\frac{u_m}{u_0}\frac{T_0}{T_m}\frac{Pr}{1 + 0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}}. \quad (38)$$

([17]) Bien entendu si, pour des valeurs élevées de $\mathcal{R}$, au lieu d'une puissance en $\frac{1}{7}$ on utilise une loi en $\frac{1}{9}$ par exemple, le rapport est un peu différent : 0,86 au lieu de 0,83.

([18]) Nous adoptons ici, pour expliciter C_f, un exposant de $\mathcal{R}$ égal à 0,25; pour les grandes vitesses, il est plus précis de choisir 0,20. En toute rigueur, il conviendrait d'adopter la formule logarithmique de Karman, beaucoup plus générale.

Nous avons vu (§ 7) que cette expression s'accorde bien avec les valeurs expérimentales obtenues pour des fluides dont le nombre Pr varie de 1 à 100; à la vérité la précision des mesures ne paraît pas jusqu'ici suffisante pour donner la préférence à cette formule, plutôt qu'à la suivante qui suppose un peu différent l'exposant de Pr au dénominateur de l'équation (17) :

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 0{,}0245\,\mathcal{R}_{u_m d}^{0,8}\,\frac{u_m}{u_0}\,\frac{T_0}{T_m}\,\frac{Pr}{1+0{,}83\,(Pr^{0,6}-1)}. \quad (39)$$

Ces deux expressions s'accordent bien avec la formule empirique (26), d'application plus immédiate. Notons toutefois que cela suppose pratiquement l'identité du coefficient numérique (0,0225) de cette dernière formule avec la quantité

$$0{,}0245\,\frac{u_m}{u_0}\,\frac{T_0}{T_m}\,\frac{Pr^{0,6}}{N};$$

le Tableau II permet de se faire une idée de cette concordance.

14. Convection turbulente le long d'un plan. — En première approximation tout ce qui a été dit pour le cylindre peut être transposé dans le cas de la convection turbulente le long d'un plan, du moins pour la région dont la distance l au bord d'attaque est telle que $\frac{u_0 l}{\nu}$ soit supérieur au nombre de Reynolds critique, c'est-à-dire à environ 5.10^5 si le bord d'attaque est suffisamment effilé et le fluide sans turbulence préalable sensible [19].

Pour cette région, la formule (31) traduit, de façon satisfaisante, les résultats expérimentaux, à la vérité beaucoup moins nombreux que dans le cas du conduit circulaire, surtout pour les liquides. Il est commode de transformer la formule (31) en introduisant le coefficient de frottement C_f et le nombre de Reynolds rapporté à u_0 et x; dès lors, le coefficient de convection local α_x [20] s'écrit

$$\frac{\alpha_x}{C\rho u_0} = \frac{0{,}029\,\mathcal{R}_{u_0 x}^{-0,2}}{1+0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}}-1\right)}. \quad (40)$$

Si l'on veut avoir le coefficient de convection moyen, sur toute la longueur du plan depuis le bord d'attaque, il convient de faire la somme des quantités de chaleur cédées, d'une part dans la première partie de longueur l (régime laminaire), d'autre part dans la seconde région au delà de l, où l'écoulement est turbulent.

Dans certains cas, si l'écoulement comporte une turbulence préalable, si le bord d'attaque n'est pas effilé, ou, de façon générale si le nombre de Reynolds $\mathcal{R}_{u_0 h}$ correspondant à toute la longueur h du plan est nettement supérieur au nombre de Reynolds critique on peut, en première approximation, négliger la région laminaire et admettre que la convection est « turbulente » sur toute la longueur h; le coefficient de convection moyen α_m se déduit alors aisément du coefficient de frottement moyen et s'écrit

$$\frac{\alpha_m}{C\rho u_0} = \frac{0{,}036\,\mathcal{R}_{u_0 h}^{-0,2}}{1+0{,}75\left(Pr^{\frac{2}{3}}-1\right)}.$$

Le manque d'expériences sur les liquides ne permet pas de préciser, dans le cas du plan, le degré de validité des formules précédentes pour les grandes valeurs de Pr. Notons, toutefois, que l'excellent accord entre la courbe de distribution des vitesses et la formule théorique (31bis) leur confère une assez grande sécurité.

Ces diverses formules s'appliquent, bien entendu, non seulement au plan, mais à tous les corps profilés ne comportant pas de décollement de la couche limite.

[19] On trouvera, en particulier, sur la figure 13, la similitude des profils des vitesses et températures, dans le cas d'un tel écoulement gazeux.

[20] Rapporté, bien entendu, à la température T_0.

COURBES D'ÉTIREMENT DE LIQUIDES : TENSIOMÈTRE ENREGISTREUR

Par MM. J. THIBAUD et H. LEMONDE.
Institut de Physique atomique, Faculté des Sciences de Lyon.

Sommaire. — L'application de l'amplification optique au tensiomètre à lame flexible permet, d'une part, des mesures très rapides de tension superficielle, d'autre part, l'enregistrement continu sur papier photographique des courbes d'étirement des lames minces du liquide, jusqu'au moment où se produit l'arrachement. Les caractéristiques ainsi obtenues sont discutées en fonction du dispositif d'étirement : cadre filiforme, anneau horizontal, plaque verticale, disque horizontal. On montre que pour des mesures correctes de tension superficielle, c'est-à-dire avant rupture de la lame étirée, la préférence doit être donnée non pas à l'anneau, mais au fil formant trois côtés d'un cadre. Exemples d'applications aux mesures de tension interfaciale, aux liquides visqueux, aux substances tensio-actives.

1. L'extension prise par les mesures de tension superficielle des liquides dans la pratique industrielle (soit en vue de fournir rapidement un critère de pureté, soit pour l'étude des corps mouillants dans le textile et l'agriculture), jointe aux recommandations données au début des hostilités par le Centre national de la Recherche scientifique, en ce qui concerne les instruments de mesure, nous incitent à publier des résultats obtenus en 1939 avec un appareil d'une grande simplicité de principe, permettant des mesures continues sur une lame liquide étirée, quel que soit le degré d'étirement, d'où un avantage sur d'autres méthodes utilisées, celles des gouttes par exemple.

Dans un premier modèle de tensiomètre basé sur la flexion d'une lame, réalisé par l'un de nous (1), l'évaluation de la force de traction de la lame liquide était faite par l'observation visuelle d'un micromètre à l'aide d'un microscope. Bien que d'appréciables résultats aient été obtenus, le tracé d'une courbe d'étirement point par point est alors une opération assez longue, sujette aux erreurs résultant des variations si gênantes de la température du liquide étudié.

Nous avons pensé simplifier considérablement les mesures en substituant à l'observation de la flexion de la lame, un dispositif d'amplification optique qui, sans diminuer la sensibilité de l'instrument, permet l'enregistrement continu de la caractéristique d'étirement du liquide (force de traction en fonction de la hauteur de la lame), jusqu'au moment où se produit l'arrachement, et ceci en un temps très court, de l'ordre d'une demi-minute (2).

La détermination de la tension superficielle s'obtient alors statiquement sur une lame liquide étirée, à partir d'un palier de la force de traction et ceci *avant* la rupture de la lame, seules conditions physiquement définies, comme nous le montrerons plus loin.

La rapidité des mesures de l'instrument est un avantage pour la pratique industrielle. Enfin cet appareil enregistreur se prête aussi bien à l'étude de la tension superficielle de liquides visqueux tels que huiles, résines ou brais.

2. **Description du tensiomètre enregistreur.** — *a.* Une lame flexible *l* porte un coulant *z* auquel on suspend, à une distance variable du point d'encastrement H de la lame, le dispositif d'étirement (fil horizontal, anneau, disque, etc) mis en contact avec le liquide placé dans la cuve (*fig.* 1).

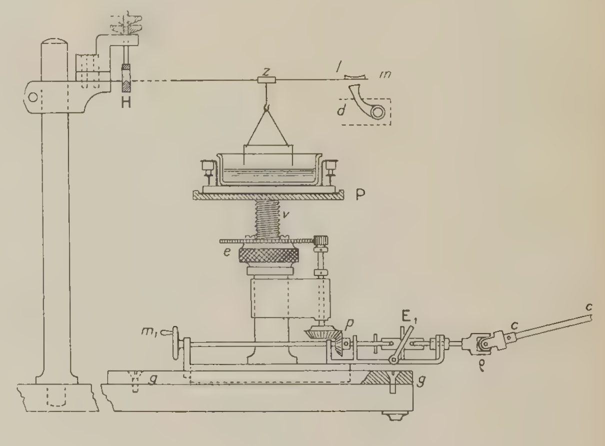


Fig. 1.

La sensibilité peut alors varier suivant la grandeur de la tension superficielle à mesurer, par déplacement du coulant *z* de suspension.

b. On a choisi une lame d'acier *ll* de 25 cm de long, 6 mm de large, et 0,3 mm d'épaisseur. Le perfec-

(1) H. LEMONDE, *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 505.

(2) J. THIBAUD et H. LEMONDE, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 355.

tionnement essentiel présenté ici consiste, en premier lieu, en la substitution à la mesure visuelle de la flexion de la lame (à l'aide d'un micromètre et d'un microscope viseur) d'un dispositif d'amplification optique remplaçant la faible déviation de la lame par le déplacement 20 fois plus grand d'une image lumineuse reçue par exemple sur papier sensible.

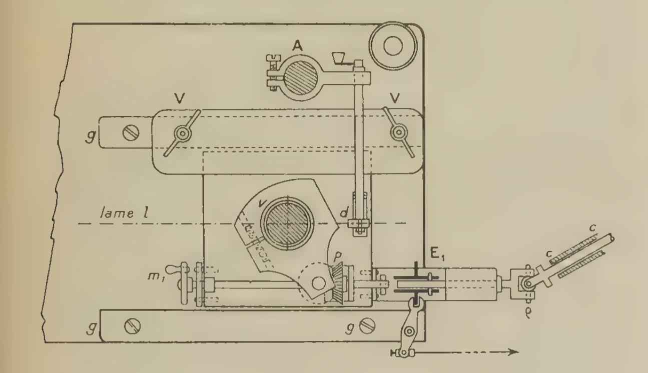


Fig. 1 *bis*.

A cet effet, l'extrémité libre de la lame flexible reçoit un léger miroir concave *m*, collé horizontalement (ou encore une petite lentille d'axe optique horizontal) éclairé par une lampe L. Des miroirs plans auxiliaires M_1, M_2, M_3, renvoient le faisceau lumineux dans la direction de la règle transparente de visée (*fig.* 4) ou dans celle de l'enregistreur, sur la fente duquel se forme l'image de la source lumineuse produite par le petit miroir concave *m*.

c. En outre la plate-forme de laiton P supportant la cuve à liquide, subit un mouvement de translation uniforme de haut en bas à l'aide d'une vis *v* et d'un écrou *e* entraînés par roues dentées. Ainsi la surface libre du liquide dont on détermine la tension superficielle s'abaisse à vitesse constante au cours de la mesure. A chaque instant la position du spot lumineux sur l'enregistreur ou sur la règle de visée RR donnera la valeur de la force d'étirement *F* correspondant à la hauteur *h* du fil au-dessus de la surface libre (*fig.* 2 et 3).

Un même moteur électrique E commande à la fois le déplacement à vitesse constante du papier enregistreur et l'abaissement du liquide.

Un arbre horizontal, très démultiplié entraîne à l'aide d'un renvoi à angle droit *p* le mouvement d'abaissement du liquide.

Un embrayage E_1, disposé sur la commande de la plate-forme P, permet d'immobiliser cette dernière dans n'importe quelle position, c'est-à-dire au degré désiré d'étirement de la lame liquide, ou, au contraire, de reprendre à volonté le mouvement d'étirement uniforme.

Une manivelle m_1 permet, lorsque l'embrayage E_1 est déclenché, de remonter à la main la plate-forme à sa hauteur primitive, c'est-à-dire de ramener le niveau du liquide au contact du fil pour un nouvel étirement.

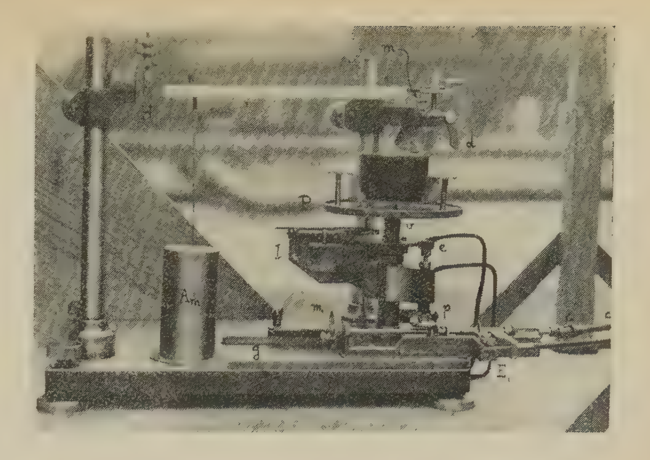


Fig. 2. — Tensiomètre avec dispositif d'étirement : fil en étrier à trois côtés.

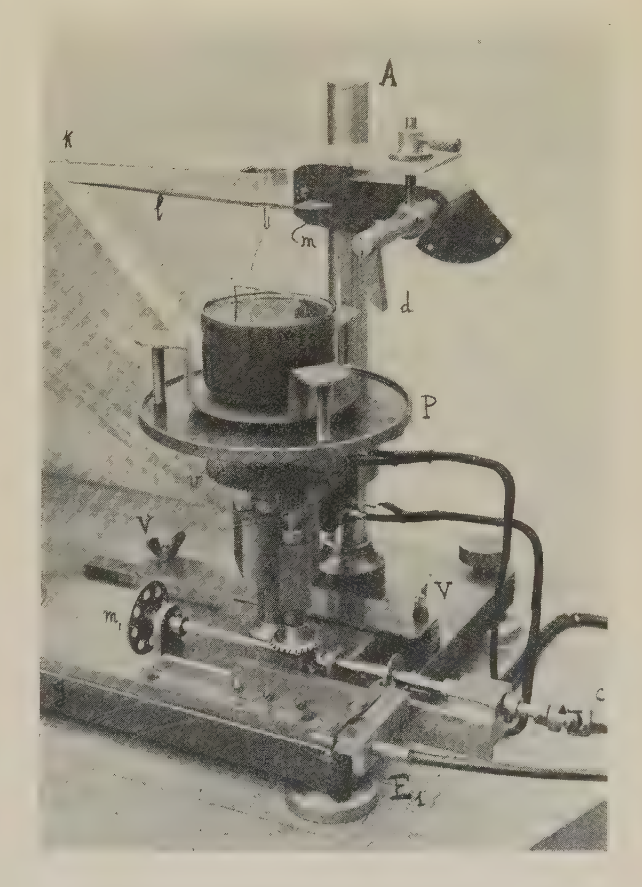


Fig. 3. — Détail de la plate-forme et de l'étrier.

L'ensemble, plate-forme P, dispositif de commande et embrayage, est mobile sur des glissières *gg* parallèlement à la lame *l* : ceci rend possible le déplacement de la cuve afin de l'amener, pour chaque

sensibilité, en face de la position choisie pour le crochet K et le support de fil. Deux vis de blocage V (*fig.* 3) assurent son immobilisation. Pour permettre ce déplacement de la plate-forme, l'arbre moteur présente une tige coulissante télescopique, *cc* avec deux cardans ρ [3].

d. Voici les caractéristiques de l'un des modèles établis : vitesse de rotation du moteur 1400 tours-minute, avec réducteur par vis tangente à 1/40. On cale sur l'arbre primaire, tournant à 0,5 tour par seconde : 1° à l'aide d'un réducteur à engrenage, le tambour de l'enregistreur qui communique au papier sensible, pour un diamètre d'enroulement de 18 cm, une vitesse tangentielle de 13 cm à la minute; 2° le mouvement de la plate-forme P, avec une démultiplication de 8,5 à 1, et un pas de vis mère de 2 mm.

Ce réglage normal, qui donne une amplitude du mouvement du spot égale à la largeur du papier sensible (60 mm) pour une durée d'enregistrement de 40 à 45 s, peut être considérablement ralenti pour les liquides très visqueux (changement du rapport de démultiplication).

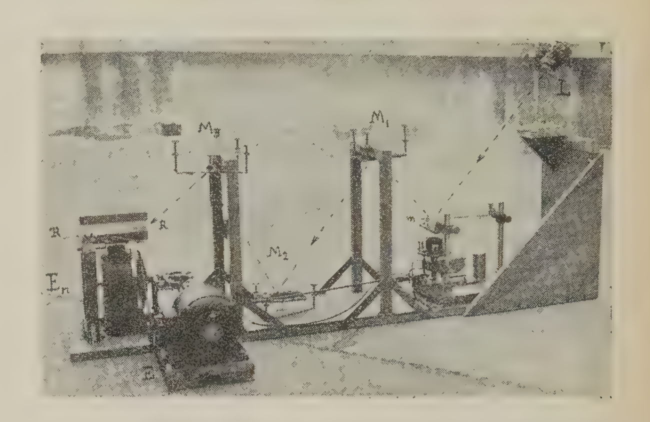


Fig. 4. — Montage d'ensemble du tensiomètre avec dispositif d'amplification optique, règle transparente de lecture RR et tambour enregistreur E_n.

3. Mesure de la tension superficielle et enregistrement des courbes d'étirement. — La détermination de la tension superficielle peut se faire très rapidement, et avec une bonne précision cependant, par lecture directe sur la règle graduée RR des positions successives occupées par le spot lumineux; 1° le fil de traction étant sec et n'adhérant pas encore au liquide; 2° après étirement d'une lame liquide et au moment du passage par le *palier* de la caractéristique d'étirement, la plate-forme P étant entraînée par le moteur.

Il est préférable pourtant de profiter des avantages que donne l'enregistrement photographique, ce qui permet de tracer la *courbe d'étirement* du liquide étudié et d'interpréter les particularités de cette dernière (par exemple la longueur de palier renseigne sur la tendance plus ou moins grande du liquide à former des lames).

Il nous faut, ici, anticiper sur la discussion ultétieure : les caractéristiques dépendent évidemment du dispositif utilisé pour soulever le liquide (anneau analogue à celui utilisé dans le tensiomètre Lecomte du Noüy, fil rectiligne, disque, etc) : cependant, pour des raisons que nous discuterons plus loin, nos préférences vont nettement au fil formant trois côtés d'un rectangle, (ou, à la rigueur, à la lame verticale immergée) : dans le cas du fil rectiligne, la caractéristique d'étirement présente, d'une façon générale, l'allure du cliché de la figure : montée rapide,

(3) L'ensemble des instruments : tensiomètre, dispositif optique (lampe L, miroirs M_1, . . . , M_3, enregistreur et réducteurs sont abrités à l'intérieur d'un boîtier allongé qui présente en outre, sur la face avant, du côté de l'opérateur : *a*, un volet permettant l'accès au tensiomètre; *b*, une fenêtre portant une règle transparente graduée RR sur laquelle le spot lumineux est renvoyé horizontalement au moyen d'un miroir plan M', incliné à 45° et lui-même escamotable par un levier lorsqu'on désire diriger le spot sur la fente de l'enregistreur; *c*, un tableau de commande des différentes manœuvres : boutons de commande du moteur, marche avant et arrière correspondant à la « descente » et à la « montée » de la plate-forme P, commande à distance de l'embrayage E_1 par flexible Bowden, levier d'ouverture et fermeture du volet de l'enregistreur, rhéostat de réglage de la lampe L, etc.

Le même boîtier porte également le moteur d'entraînement E à vis tangente, le réglage supérieur du miroir M_1 et, latéralement le support de lampe L et ses réglages. Ces derniers sont doubles : 1° rotation possible de la source lumineuse autour d'un axe vertical; 2° déplacement par glissières parallèlement à la lame flexible. Ces dispositifs ont pour objet de ramener toujours le spot à l'origine de la fente de l'enregistreur, quelle que puisse être l'élongation de la lame, c'est-à-dire quelle que soit la valeur de la tension superficielle à mesurer.

Réglage de la lame flexible. — Un couteau d'acier H, agissant à 8 mm du point d'encastrement de la lame et commandé par tige filetée et vis, règle la hauteur de la lame flexible : le miroir *m* peut ainsi être ramené au même niveau, quelle que soit la position de K sur la lame et le poids individuel du dispositif d'étirement adoptés.

Interrupteur automatique. — Si l'on vient à omettre l'interruption du mouvement de descente de la plate-forme porte-cuve, après un enregistrement, un interrupteur de courant I à rupture brusque (*fig.* 2) fixé à la colonne A, entrerait en action sous la plate-forme mobile. Celle-ci, à fin de course, produit le déclenchement d'un basculeur.

L'appareil comporte encore un dispositif de blocage de la lame flexible pour le transport : une pince mobile *d* portée par un support auxiliaire A, situé derrière la plate-forme P, vient saisir la lame à son extrémité, un peu avant le miroir *m* (*fig.* 2 et 3).

Thermostat. — La cage en bois entourant l'instrument diminue les variations de température causées par les courants d'air ou l'approche de l'opérateur. Pour maintenir celle-ci plus rigoureusement, on peut adjoindre un dispositif thermostatique amovible, disposé sur la plate-forme mobile elle-même : une enceinte à double paroi, entourant à la fois la cuve à liquide et le dispositif d'étirement. Un orifice cylindrique étroit, percé à la partie supérieure, laisse passer librement le fil de suspension de l'étrier d'étirement.

Une circulation d'eau à température maintenue constante dans la double paroi fixe la température de l'enceinte (entre 13° et 60°).

passage par un maximum A suivi d'un *palier* horizontal BC dont la longueur, parfois considérable (huile, glycérine) indique la tendance plus ou moins grande du liquide à former des lames (4).

Nous recommanderons donc, pour la pratique de cet instrument, de s'en tenir à un fil formant trois côtés d'un rectangle (étrier en U renversé). La tension superficielle s'obtiendra alors en déterminant la hauteur σ du palier d'étirement BC au-dessus de la ligne zéro, prise le fil étant *sec* (5).

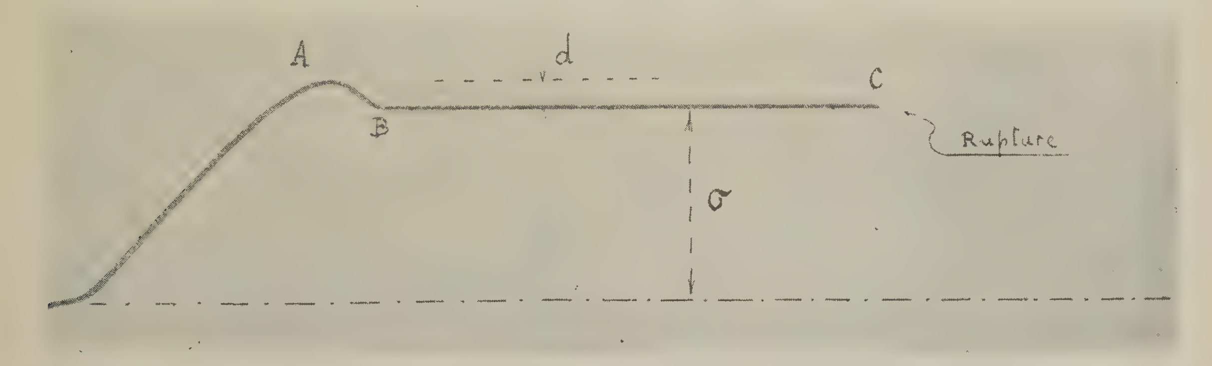


Fig. 5. — Enregistrement type de courbe d'étirement avec fil, trois côtés d'un rectangle. Cas de l'huile de moteur, 17° C. Rupture de la lame liquide en C, puis oscillations de la lame d'acier (on a volontairement supprimé l'amortissement de l'appareil). Tension superficielle mesurée en σ.

La marche d'une expérience sera la suivante : 40 cm³ du liquide sont versés dans une cuve bien propre, placée sur la plate-forme. La lame est libérée de son blocage. L'étrier à trois côtés, encore sec, prend une position déterminée : on lit la position correspondante du spot sur la règle RR (position de zéro).

On remonte la plate-forme, à la main (manivelle m_1) ou au moteur, jusqu'à produire l'adhérence entre la surface liquide et le fil horizontal.

Le moteur est mis en marche dans le sens de la descente de la plate-forme et l'enregistrement de la caractéristique commence. Dans le cas de lecture visuelle à la règle graduée, on suivra le déplacement du spot comme pour un galvanomètre : on notera le passage par un maximum, puis le palier, suffisamment long, dans la plupart des cas, pour permettre une lecture précise de la seconde valeur nécessaire, celle de la hauteur du palier. La rupture de la lame liquide se produit, le mouvement de descente de la cuve à liquide s'arrête automatiquement.

La tension cherchée est, aux corrections près de poussée due aux brins verticaux de l'étrier, la différence entre les deux valeurs lues sur la règle. Si l'on se dispense d'un enregistrement trois mesures visuelles successives, dont on prend la moyenne, suffisent ordinairement.

Le tarage de l'instrument, pour la détermination absolue des tensions, se fait en suspendant au fil des masses légères étalonnées (1, 5, 10 dg) analogues aux cavaliers de balance.

4. Discussion des dispositifs d'étirement. — Comme première application de l'appareil, nous étudierons comparativement les étirements obtenus avec les divers dispositifs que l'on peut suspendre à la lame flexible et auxquels adhérera le liquide : fil rectiligne, anneau, disque, plaque. Dans chaque cas la courbe d'étirement enregistrée est différente. La discussion nous permettra de choisir celui d'entre les dispositifs précédents qui nous fournira le plus correctement, et à peu près sans nécessiter de correction, la valeur cherchée de la tension superficielle.

A. *Fil formant trois côtés d'un rectangle.* — La caractéristique présente l'allure schématique déjà donnée (cliché 5) dont la particularité est l'existence d'un palier BC de longueur variable; exemple fil de platine, diamètre 0,2 mm, longueur $l = 3$ cm (cliché 5, huile de moteur à 17° C, fig. 13 à droite, glycérine à 25° C).

Les aspects successifs de la courbe s'interprètent comme suit :

a. Le maximum A de la courbe d'étirement se produit un peu après le passage par la verticale

(4) Nous rappelons que ce palier correspond à l'étirement de la lame mince verticale adhérente au fil rectiligne.

Pour les nombreux liquides purs ou en solution étudiés, les courbes d'étirement présentent, à l'échelle près, l'allure du cliché 5; nous n'avons jamais rencontré, en particulier, le second maximum signalé par Lénard, Dallwitz-Wegener et E. Zachmann (*Ann. der Phys*, 1924, **74**, p. 381), qui paraît dû à l'emploi d'un cadre en rectangle à quatre côtés, et à l'effet du brin inférieur (*voir* plus loin).

Un cas de palier à peu près inexistant est celui de l'eau (*fig.* 15, n° 1) pour laquelle la rupture se produit en B dès la naissance du palier : l'eau, en effet, s'étire difficilement en lame.

(5) Pour des mesures rapides, on peut se contenter de prendre la ligne du zéro de retour après rupture, le fil étant alors mouillé : les gouttelettes adhérentes à celui-ci introduisent une erreur maxima de 0,6 dyne (pour un fil long de 3 cm).

des surfaces de raccordement au fil horizontal (*fig.* 6 : surfaces légèrement creusées en 2).

b. La différence σ (cliché de la fig. 5) entre le maximum A et le palier BC représente la différence entre, d'une part, la variation de poids de liquide soulevé entre l'état de la lame au maximum A et le point de formation de la lame mince 3 (*fig.* 6), et d'autre part, la variation correspondante des projections des forces capillaires dans le plan vertical de symétrie.

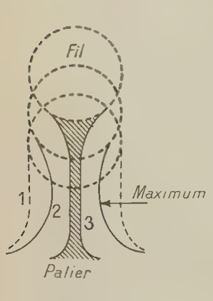


Fig. 6.

c. Une lame étirée (région du palier) et adhérente au fil, abandonnée à elle-même, voit sa structure se modifier lentement : son épaisseur diminue; la lame tend à se vider vers le bas, comme un sac rempli de liquide (l'évaporation joue aussi un rôle, mais faible). D'où une diminution de poids du liquide soulevé, se traduisant par une diminution de la force de traction de la lame du tensiomètre pouvant atteindre 3 à 7 pour 100 (à l'enregistreur, si l'on débraye en E_1 le mouvement de descente du plateau P, le point figuratif sur le film prend une légère pente).

Cet amincissement de la lame se reconnaît à l'apparition des franges colorées des lames minces, franges dont l'espacement va en croissant jusqu'à la rupture. En examinant cette lame au microscope, par exemple dans le cas du toluène, on constate que l'écoulement du liquide semble se produire principalement au niveau des crochets de suspension.

d. La lame mince ainsi obtenue après écoulement agit comme une lame rigide soulevant le liquide au niveau α (*fig.* 12 en bas), c'est donc en ce point α qu'on mesure la tension superficielle par la hauteur σ du palier BC.

e. M. L. Brillouin ([6]) a attiré l'attention sur la nécessité de distinguer deux définitions de la tension superficielle. Lorsque nous mesurons la tension superficielle *statiquement*, par la hauteur du palier BC, c'est la première définition donnée par cet auteur qui entre en jeu. Mais si nous venions à étirer la lame très rapidement, en quelques secondes, comme nous pouvons le faire en accélérant le mouvement de descente de P, c'est la seconde définition qui jouerait, car alors la vitesse de diffusion des molécules du liquide gêne leur pénétration dans la lame au point α. Il y aurait peut-être, dans cette remarque, la possibilité de distinguer expérimentalement deux tensions superficielles, suivant la vitesse des mesures.

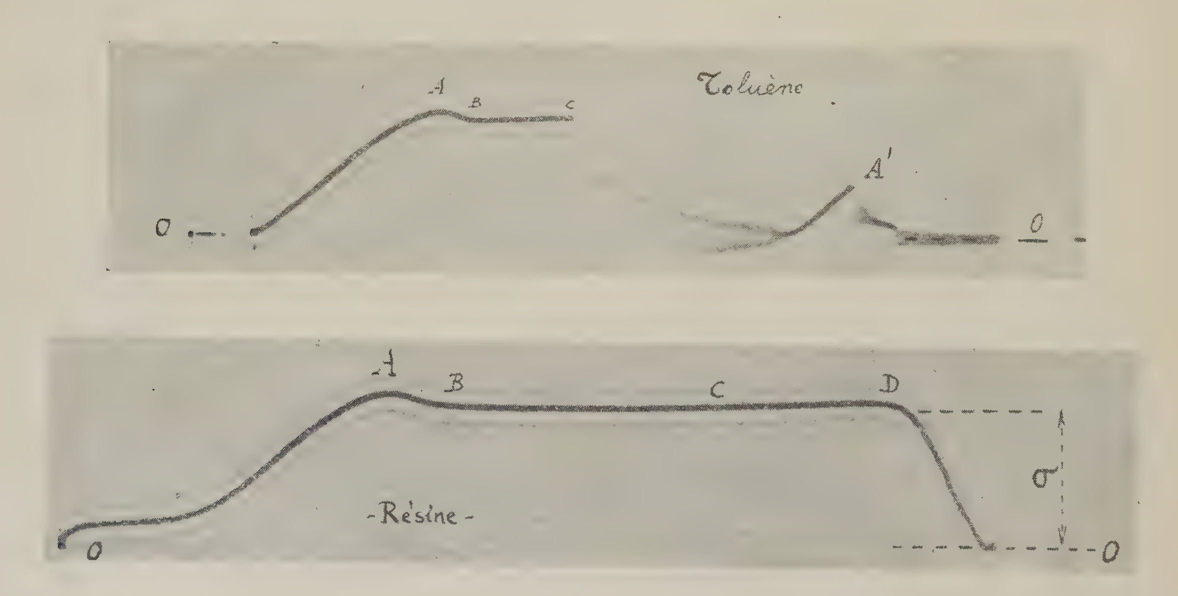


Fig. 7. — Méthode du cadre filiforme à quatre côtés, maximum secondaire (toluène et résine).

B. *Rectangle à quatre côtés*. — Caractéristique analogue à celle du cas précédent, mais le palier peut être suivi, avant l'arrachement, d'une remontée de la courbe due à une action du brin horizontal inférieur du rectangle, au moment où il traverse la surface du liquide en entraînant une partie liquide adhérente [c'est le « second maximum » décrit par Lénard, *cf.* note ([4])]. La courbe inférieure de

([6]) *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 462.

la figure 7 obtenue avec un liquide très visqueux (résine à 100 poises, température 22°,4, cadre 3 × 1 cm en fil Pt de 0,2 mm) probante à ce point de vue, présente un maximum secondaire en D, lequel disparaît totalement si l'on supprime le brin inférieur du cadre.

La courbe 7 supérieure est relative au toluène et montre bien la formation d'une seconde lame A′, par le brin inférieur, mais cette fois-ci postérieurement à l'arrachement de la première lame BC formée par le cadre.

C. *Anneau horizontal.* — Cette méthode a retenu spécialement notre attention, car c'est l'une des plus couramment employée (tensiomètre Cenco-Lecomte du Noüy).



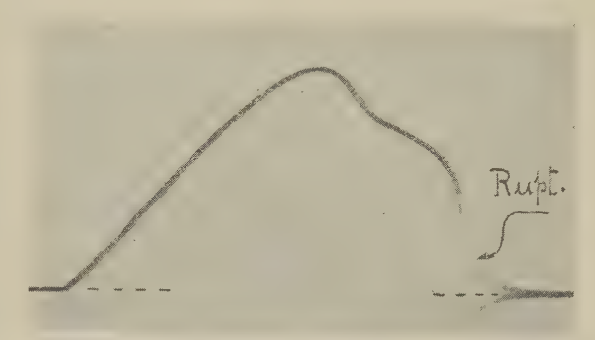


Fig. 8. — Courbe d'étirement relative à un anneau de platine (circonférence, 4 cm; diamètre du fil, 0,5 mm). Huile de moteur à 18°,7 et à 14° C.

La caractéristique d'étirement alors enregistrée présente une forme compliquée, *sans palier horizontal* : après passage par le maximum A, la courbe décroît constamment, présente un point d'inflexion caractérisé en B, jusqu'au moment de la rupture en C, où la valeur de la force de traction est presque *la même* qu'à l'origine en O (cliché de la fig. 8).

Cette forme compliquée est due à la dissymétrie des deux surfaces libres, intérieure et extérieure, qui limitent la lame étirée par l'anneau (*fig.* 9 et 12) : le point d'inflexion B correspond à la formation d'une lame mince en cuvette conique à laquelle est suspendue une masse de liquide soulevée (I de la figure 9). Si l'on continue à soulever l'anneau, le cercle de raccordement (anneau de gorge) du liquide soulevé décroît rapidement jusqu'au moment de la rupture (II de la figure 9); la masse de liquide soulevée diminue au cours de l'étranglement, d'où la chute verticale presque jusqu'au zéro de la caractéristique d'étirement, avant la rupture.

Il est assez difficile, d'après cette caractéristique, de fixer la valeur de la force de traction qui correspondrait à la tension superficielle et, en particulier, à la valeur déterminée par la méthode du fil rectiligne. En tout cas on voit facilement ici le danger des méthodes qui, utilisant le dispositif de l'anneau, préconisent, pour déterminer la tension, la mesure de la force *au moment de l'arrachement* (7). En effet, suivant la nature du liquide, cet arrachement sera obtenu soit avant, soit après le point d'inflexion.

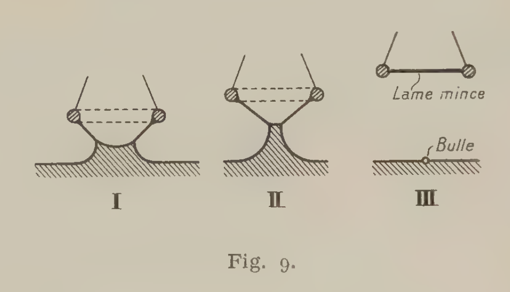


Fig. 9.

Parfois, cas de l'huile (cliché 8), de la glycérine (cliché 13) la rupture se produit assez loin du point d'inflexion B et pour des valeurs de la force très inférieures à la tension superficielle cherchée.

Ainsi pour utiliser correctement la méthode de l'anneau à des mesures de tension superficielle,

(7) On lit dans les instructions pour l'emploi du tensiomètre Cenco-du Noüy, publiées par la firme Cenco, page 12 : « The scale reading at wich the ring detaches from the liquid represents the surface tension of the liquid at that particular temperature. »

il faudrait déterminer la caractéristique complète d'étirement, rechercher la valeur de la force au point d'inflexion B, avant l'arrachement. D'ailleurs cette valeur nécessiterait elle-même une correction, car le rayon de l'anneau de gorge R_i où se forme la lame (*fig.* 12, anneau) est très inférieur au rayon R de l'anneau.

Il est donc préférable, si l'on veut employer l'anneau (comme dans le tensiomètre de Lecomte du Noüy), de ne pas produire l'arrachement et de déterminer la force de traction à sa valeur maxima A puis de se résigner à utiliser de toutes façons un facteur de correction ([8]), souvent important.

D. *Disque circulaire horizontal.* — La caractéristique se rompt ici avant la formation du palier : le cliché 10 représente les courbes enregistrées avec un disque de 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, dans les cas respectifs de la glycérine à 13°,5 C et de l'eau.

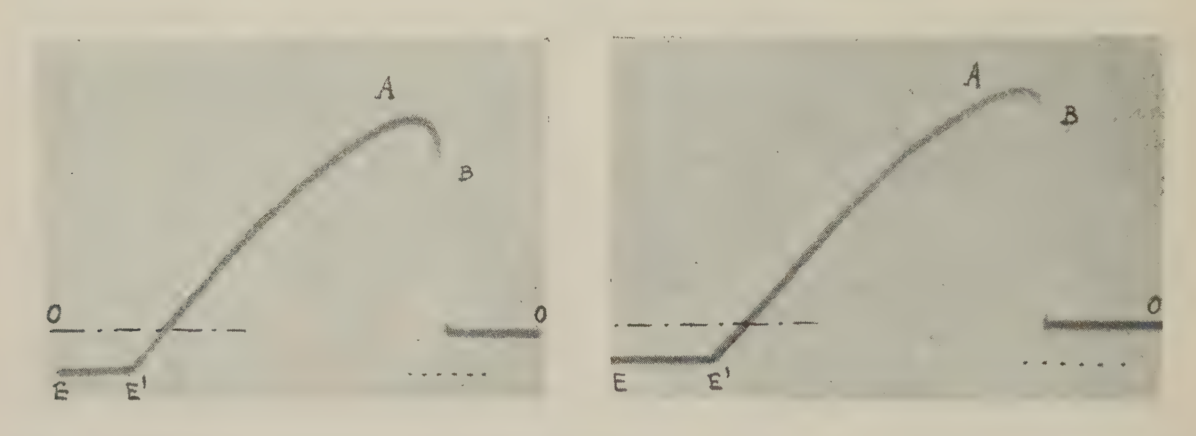


Fig. 10. – Étirement du liquide au moyen d'un disque horizontal. Cas de la glycérine à gauche, de l'eau à droite.

On notera que la partie EE′ se trouve en dessous de la ligne de zéro; l'écart représente la poussée subie par le disque de la part du liquide (volume déplacé important).

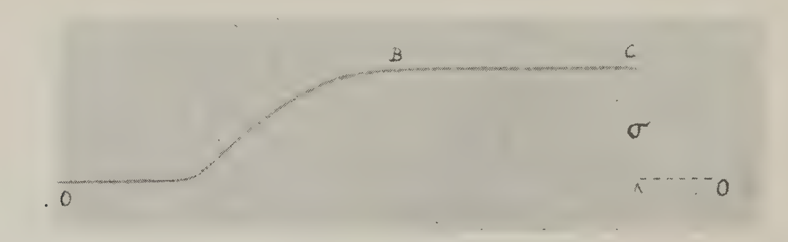


Fig. 11. — Caractéristique de la glycérine (23°,8 C), méthode de la plaque immergée.

L'anneau (C) apparaît ainsi comme le cas intermédiaire entre le fil (A) et le disque (D) par suite de l'existence de deux surfaces de séparation (interne et externe) : dans le disque seul subsiste la surface extérieure, tandis que le fil peut être considéré comme un anneau de diamètre infini où les deux surfaces libres deviendraient symétriques (*fig.* 12).

E. *Lame verticale immergée.* — Ce dispositif indiqué par Wilhelmy ([9]) a été repris par Abribat et Dognon ([10]). La courbe d'étirement ne montre pas de maximum observable : la montée est suivie

([8]) Pour le facteur de correction, *voir* W. D. Harkins et H. F. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc*, 1930, **52**, p. 1751. *Voir* aussi récemment, Dikran G. Dervichian et Charles Clark, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, p. 277.
([9]) *Pogg. Ann.*, 1863, **119**, p. 176.
([10]) *Bull. Soc. franc. Phys.*,

aussitôt d'un palier BC. Cette méthode fournit la même hauteur de palier que l'emploi d'un fil (A) (aux corrections de poussée près, qui se trouvent être bien plus grandes pour la lame que dans le cas du fil A, ce dernier doit donc être préféré à la lame immergée).

Le cliché 11, est relatif à une plaque de platine, d'épaisseur 0,18 mm, de longueur 3 cm et à la glycérine à 23°,8. On notera que cette courbe d'étirement est analogue à celle que nous obtiendrons plus loin pour les tensions interfaciales (cliché 14).

F. *Conclusion.* — *a.* La figure 12 résume les cas principaux : elle montre les aspects présentés par la masse liquide soulevée au maximum A de la caractéristique d'étirement et au point B, défini, dans tous les cas, comme le point de formation de la lame mince.

b. Dans la pratique, la préférence devra être donnée à la méthode du fil (étrier à trois côtés) : sa caractéristique, très simple, est directement interprétable et donne, sans correction appréciable [11], la valeur de la tension superficielle.

La méthode de l'anneau (C) est déconseillée, comme trop complexe. A titre comparatif, le cliché 13 reproduit les caractéristiques d'étirement d'un même liquide, la glycérine, par la méthode de l'anneau et par celle du fil.

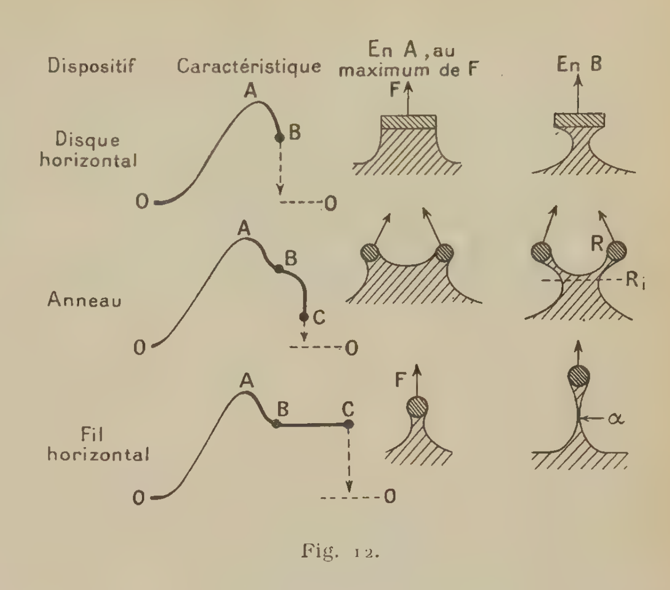
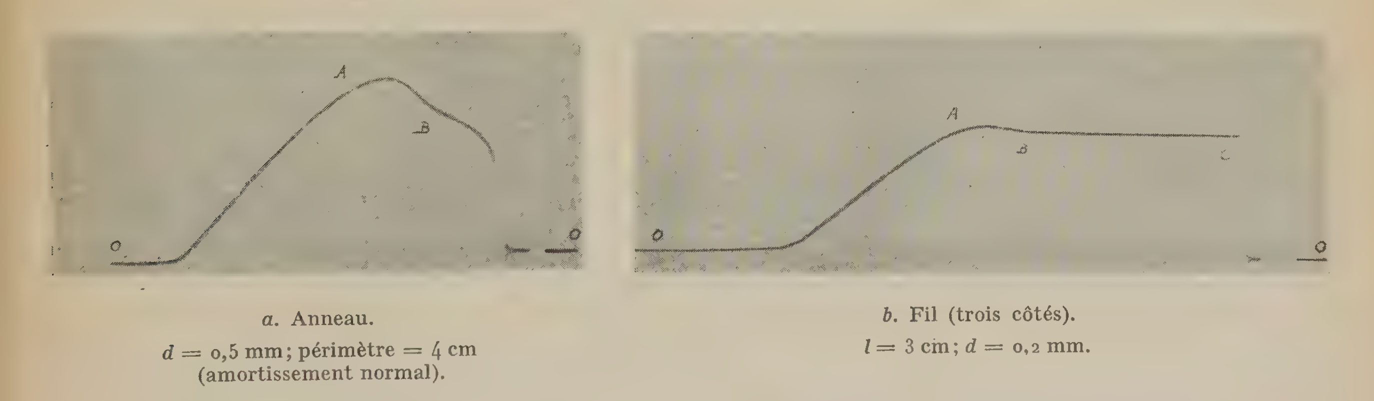


Fig. 12.

Enfin la lame verticale (E) peut être employée, mais il faudra alors connaître la poussée, donc le volume spécifique du liquide en expérience.



a. Anneau.
d = 0,5 mm; périmètre = 4 cm
(amortissement normal).

b. Fil (trois côtés).
l = 3 cm; d = 0,2 mm.

Fig. 13. — Caractéristiques de la glycérine à 25° C. Comparaison des méthodes de l'anneau et du fil.

5. **Autres applications du tensiomètre.** — L'enregistrement des courbes d'étirement a été obtenu, indépendamment des exemples déjà cités, dans les cas pratiques suivants où il se prête à la mesure rapide des tensions superficielles.

a. Corps visqueux tels que l'huile (clichés 5 et 8) ou très visqueux comme la résine (*fig.* 7) ou même le bitume de Judée, par la méthode du fil, à condition de ralentir le mouvement de descente de la plate-forme P : obtention d'une lame étirée quasi solide, et d'un palier allongé, sur l'enregistrement.

b. Mesure des *tensions interfaciales*, à la surface de séparation de deux liquides, tels que le toluène et l'eau (cliché 14) méthode du fil trois côtés.

[11] La correction de poussée des brins verticaux du fil, elle-même fonction du diamètre de ce dernier, peut être négligée pour toute mesure où l'on ne désire pas une précision supérieure à 1 pour 100. Dans la méthode de l'anneau, la correction, ici indispensable, peut atteindre 30 pour 100.

La caractéristique d'étirement, où le palier paraît atteint directement sans passage par maximum, ressemble à celle obtenue avec la plaque immergée.

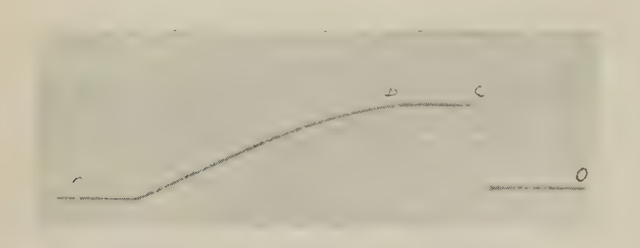


Fig. 14. — Détermination de tension interfaciale.
Cas d'une lame eau-toluène à 23°,8 C (fil, trois côtés rectangle).

Ceci laisserait supposer qu'il n'y a pas formation de lame mince aux surfaces de séparation étirées entre les deux liquides.

c. Étude des corps *tensio-actifs.*

La rapidité des indications de ce tensiomètre, permettant un grand nombre de mesures dans une journée, a été utilisée pour l'étude de la tension superficielle de solutions aqueuses en fonction de la concentration de celles-ci en substances tensio-actives. On a pu ainsi choisir parmi les corps abaisseurs de tensions superficielles, certains produits qui, même à la concentration du cent-millième réduisent la tension superficielle de la solution à la moitié de la valeur initiale de l'eau pure (effet de la concentration du produit en surface).

1. Eau. A.

B. C.

Fig. 15. — Eau pure (1) et substances tensio-actives (A, B, C) à faible concentration, dans l'eau (on notera l'abaissement de tension superficielle par A, B, C).

Les courbes d'étirement (cliché 15) obtenues avec l'eau tridistillée (remarquer l'absence de palier, la lame d'eau se brisant en B dès sa formation) puis comparativement en ajoutant à cette eau trois sulfonates A, B, C, à la concentration de 5/10 000e nous donnent, indépendamment de la tension superficielle, des indications intéressantes sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle ces solutions sont susceptibles de s'étirer en lame mince. Par exemple, la solution C se rapproche le plus de l'eau :

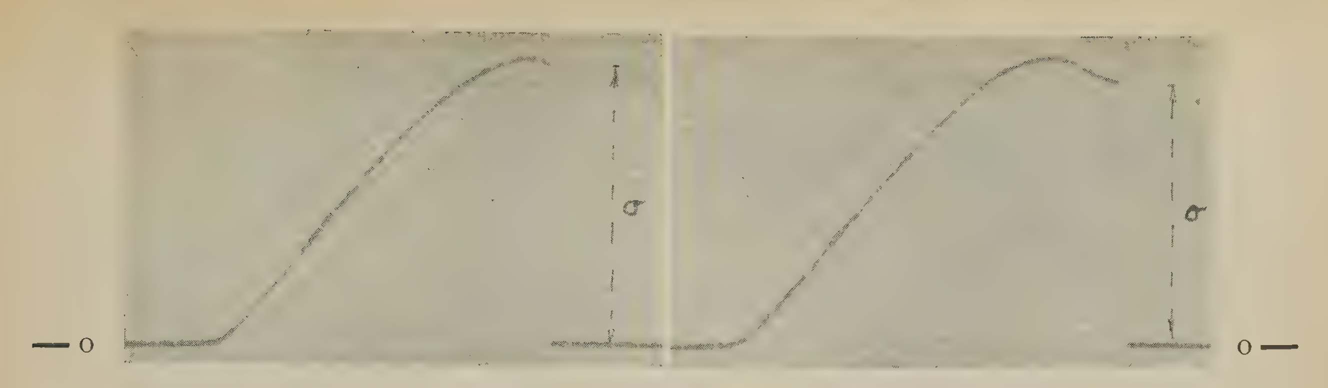


Fig. 16. — Eau tridistillée (à gauche) et légèrement polluée (à droite).

palier bref; les solutions B et C forment des lames importantes comme on le constate par l'allongement du palier.

Enfin les courbes 16 présentent, en comparaison de l'eau pure (à gauche), le cas d'une eau légèrement polluée par une souillure superficielle : la tension superficielle est un peu abaissée et l'on observe la formation d'un début de palier.

Manuscrit reçu le 10 mai 1940.

STRUCTURE DU SPECTRE ÉNERGÉTIQUE DU NOYAU N^{15}

Par M. Paul COMPARAT.

Institut de Physique atomique. Faculté des Sciences de Lyon.

Sommaire. — Étude expérimentale de la désintégration de l'azote par les neutrons rapides

$$(N^{14} + n \to N^{15} \to B^{11} + \alpha).$$

Mise en évidence de nouveaux groupes discrets de particules de désintégration, de grandes énergies; en tenant compte des mesures antérieures, on obtient au total 32 groupes entre 0,6 et 7 MeV. Interprétation de ces groupes comme niveaux de résonance du compound N^{15} et discussion. Des niveaux existent au delà de la barrière de potentiel du bore.

A. **Introduction.** — Nous apportons ici des compléments à l'étude de la désintégration de l'azote par les neutrons rapides,

$$(N^{14} + n \to N^{15} \to B^{11} + \alpha),$$

et nous sommes en mesure de préciser l'existence de niveaux du noyau complexe N^{15}, plus élevés que ceux que nous avions mis en évidence dans nos travaux publiés de 1938 et 1939 [1]; la courbe de distribution du nombre de particules α de désintégration en fonction de l'énergie avait révélé 14 maxima entre 0,6 et 3,6 MeV, et nous les avions interprétés comme des niveaux de résonance du noyau intermédiaire N^{15}, sans exclure pourtant l'idée que certains d'entre eux puissent représenter des groupes de transition entre deux niveaux, ou bien encore se rapporter à une réaction nucléaire différente

$$(N^{14} + n \to C^{14} + p).$$

Il nous a paru nécessaire de poursuivre l'investigation aux énergies plus élevées et les mesures que nous rapportons ici s'étendent jusqu'à 7 MeV.

B. **Dispositif expérimental et enregistrements.** — Le dispositif expérimental reste sensiblement le même que précédemment : une chambre d'ionisation remplie d'azote pur (¹), sous pression (4 kg), et reliée à un amplificateur linéaire [2], reçoit le rayonnement neutronique d'une source radon-béryllium (150 à 350 m³); les rayons γ sont filtrés par une épaisseur de plomb de 6 à 10 cm suivant l'intensité de la source.

Nous avons dû apporter des perfectionnements à l'amplificateur proportionnel en vue de poses de longue durée sans variation importante de la sensibilité globale; les particules α de grande énergie sont, en effet, en nombre très restreint, et l'on est obligé de faire des enregistrements longs pour obtenir des statistiques à nombres suffisants d'événements. Nous avons remarqué que la sensibilité globale de l'amplificateur dépendait beaucoup du courant de chauffage des filaments et des variations de température extérieure; ce dernier effet est très important, une variation de 1° C entraîne une variation de sensibilité de 3 à 4 pour 100 environ; nous avons dû nous placer, en conséquence, dans une pièce à température stable. Le circuit de chauffage des filaments a été complété de la façon suivante : un redresseur à valve, dont la tension est régularisée par un tube fer-hydrogène, alimente, par l'intermédiaire d'un filtre et d'accumulateurs-tampons de grande capacité, les filaments des trois lampes de l'amplificateur (2 E 446 et 1 AL 3); une résistance variable à mercure montée en série permet, en cours de fonctionnement, des corrections progressives du courant de chauffage; la tension aux bornes des filaments est contrôlée à 1 mV près. Durant des enregistrements de longue durée, on a pu compenser, en agissant sur le chauffage, les variations de sensibilité dues à l'inconstance de la température ambiante et obtenir une sensibilité stable à 1 pour 100 près (²).

La mesure de la sensibilité globale du compteur et le contrôle de la linéarité de l'amplification ont été faits avec des particules α de polonium dont on mesurait le parcours utile à l'intérieur de la chambre d'ionisation; en cours d'expériences, on contrôlait la sensibilité par l'amplitude de l'onde obtenue en appliquant à l'une des électrodes une petite tension alternative. Nous estimons une précision de 5 pour 100 dans la mesure absolue des énergies et de 0,05 MeV environ dans la position des maxima de la courbe, les uns par rapport aux autres. La part de la pollution radioactive de la chambre dans les statistiques a varié de 2 à 10 pour 100 suivant les enregistrements.

L'intervalle moyen ($E_{\alpha+B}$; $E_{\alpha+B} + \Delta E_{\alpha+B}$), adopté dans les statistiques, est de 0,04 MeV au lieu de 0,03 dans nos enregistrements précédents, car nous avons été obligés de réduire la sensibilité pour pouvoir mesurer des impulsions de grande énergie; par contre, le nombre des désintégrations est environ dix fois plus élevé, à énergie égale.

(¹) Azote = 0,05 pour 100 environ d'impuretés (oxygène surtout).

(²) Un circuit dérivé comprenant un générateur de tension constante et un galvanomètre est monté en opposition sur un shunt que traverse le courant total de chauffage.

Les rayons γ émis par la source de neutrons provoquent sur les enregistrements photographiques, malgré le plomb interposé, un épaississement du souffle (6 à 8 mm de largeur), par l'effet d'une ionisation cumulative; il se produit, par conséquent, des fluctuations de hauteur sur des impulsions de même énergie, et cela se traduit sur nos courbes par un aplatissement des maxima : nous avons pu vérifier l'importance de la perturbation apportée, en effectuant des statistiques sur l'énergie de particules α sensiblement monocinétiques (polonium) à l'aide du même compteur proportionnel, en présence et en l'absence de rayons γ, la hauteur des impulsions étant mesurée, comme sur les enregistrements avec l'azote, à partir du centre du souffle : un groupe de 0,2 MeV de largeur sans γ, voit son ordonnée maximum diminuer de moitié et sa largeur tripler quand la chambre est soumise à un rayonnement comparable en intensité à celui de la source de neutrons. Notons enfin la difficulté de définir exactement le centre du souffle, et l'erreur supplémentaire qui en découle.

Nous avons également voulu discuter la part de l'équation personnelle de l'observateur dans la précision des résultats; des mesures se rapportant à des particules d'énergies régulièrement distribuées ont mis en évidence une attirance nette des nombres entiers de millimètres, dans l'évaluation de la hauteur des impulsions. Ce défaut, s'il s'appliquait à plusieurs enregistrements de sensibilité parfaitement constante, pourrait faire apparaître des maxima erronés régulièrement espacés sur la courbe de distribution; mais de petites variations de sensibilité d'un enregistrement à l'autre (1 à 5 pour 100 environ) nous ont obligé à faire des corrections relatives, c'est-à-dire à rapporter toutes les sensibilités à celle de l'une des séries de mesures; dans ces conditions, les nombres de désintégrations correspondant à des hauteurs entières ne s'ajoutent plus uniquement entre eux et une compensation de l'erreur personnelle s'établit automatiquement.

C. **Résultats**. — Les courbes présentées ont été obtenues en faisant la somme de quatre enregistrements différents totalisant 40 h de pose. Les fluctuations indiquées sur quelques points ne représentent que la fluctuation statistique la plus probable sur le nombre des désintégrations; il y aurait lieu de les compléter par les fluctuations, déjà mentionnées, sur l'énergie, qui proviennent de l'ionisation parasite des rayons γ et des erreurs de mesure; la composition de ces deux fluctuations est sans doute responsable de l'irrégularité dans la hauteur des maxima qui, tantôt sont aigus, tantôt se réduisent à de simples paliers; de ces derniers nous avons retenu ceux qui, sur plusieurs séries de mesures, apparaissent systématiquement; les flèches pointillées indiquent les niveaux qui sont incertains à cause du nombre insuffisant de transmutations.

1. Dans le domaine commun aux courbes des figures 1 et 2, nous notons :

a. Confirmation des groupes à 2,25-2,60 et 2,78 MeV; anciennes valeurs : 2,25-2,55-2,75;

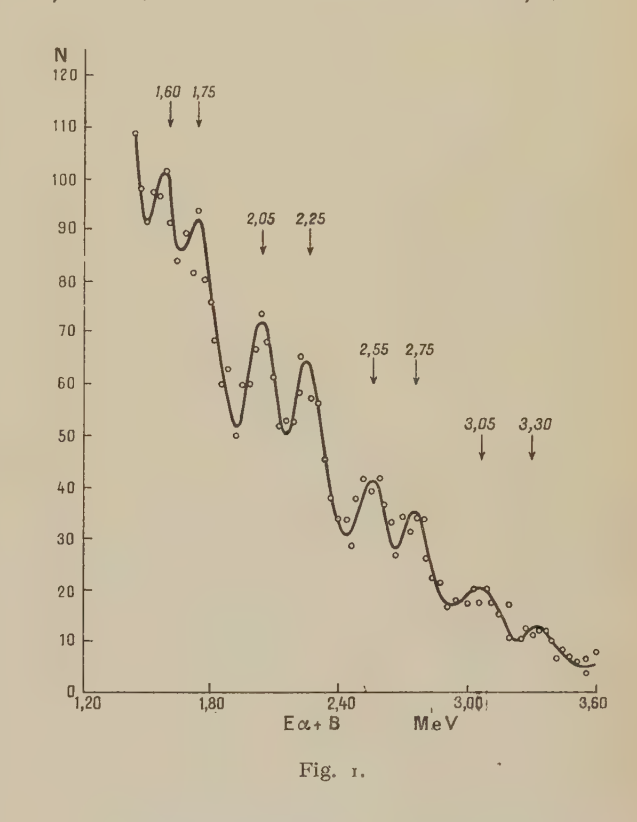


Fig. 1.

b. Apparition d'un groupe nouveau à 2,42 MeV, qui pourrait correspondre à celui donné par Szalay [3], et qui avait, jusqu'ici, échappé à l'observation;

c. Les deux groupes précédemment situés à 3,05 et 3,30, mais mal définis par suite de leur étalement, révèlent une structure : 3,03 et 3,18-3,33 et 3,46.

2. Au delà de 3,5 MeV (*fig*. 2 et 3), nous pouvons comparer nos résultats à ceux d'autres auteurs : le niveau très large signalé par Wilhelmy [4], à 4,9 MeV, correspond chez nous à l'ensemble des trois niveaux : 4,66-4,82-4,98. Le groupe 3,76 confirme la valeur déduite de la réaction inverse : $B^{11} + \alpha \rightarrow N^{15} \rightarrow N^{14} + n$ (Maurer) [5] : 3,74; mais le niveau voisin 3,89 n'apparaît pas sur notre figure. L'accord avec les résultats de Ortner et Protiwinsky [6] est médiocre, mais nous ignorons la précision de leurs mesures.

3. L'intervalle entre maxima est relativement régulier dans tout le domaine étudié; sa valeur moyenne est 0,2 MeV. Mais, comme nous l'avons indiqué, les erreurs inévitables que nous commettons dans la mesure des énergies nous interdisent de préciser la position d'un maximum à moins de 50 000 V environ en moyenne, cette précision étant

encore inférieure aux très grandes énergies; c'est dire que le pouvoir de résolution de notre compteur

Fig. 2.

serait encore insuffisant pour mettre en évidence une structure plus fine dans la série des niveaux, principalement aux énergies supérieures à 5,5 MeV.

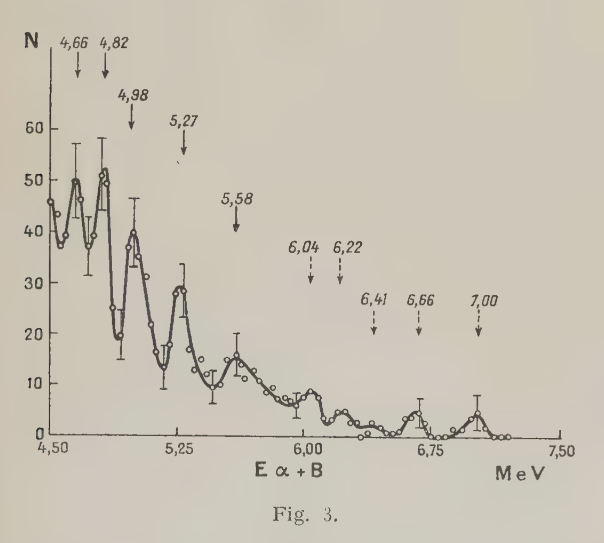


Fig. 3.

Des mesures ultérieures nous permettront sans doute de dire si les maxima spécialement larges, tels que 4,02-4,36-4,98-5,58, etc. ne doivent pas être subdivisés. Actuellement, nous ne pouvons pas donner de résultats indubitables sur la densité des groupes situés au-dessus de 5,5 MeV.

D. **Interprétation des résultats et discussion.** — 1. Nous ne donnons pas d'interprétation certaine à tous les maxima observés sur nos courbes, car plusieurs des difficultés soulevées dans nos discussions précédentes n'ont pas encore été résolues expérimentalement; en particulier, restent à déterminer l'importance de la réaction à protons ($N^{14} + n \rightarrow N^{15} \rightarrow C^{14} + p$) dans les transmutations enregistrées, et la répartition énergétique du rayonnement γ accompagnant chaque transmutation.

Ortner et Protiwinsky avaient pu, par la combinaison des énergies de 12 groupes mesurés, montrer que 4 seulement étaient des niveaux de résonance du noyau compound N^{15} (5,11-6,04-6,50-6,81), tandis que les autres ne représentaient que des transitions de l'un de ces 4 niveaux aux 2 niveaux d'excitation de B^{11}, actuellement connus : 2,2 et 4,4 MeV; nos mesures ne peuvent pas apporter d'appui précis à cette interprétation, car l'espacement des groupes $E_{\alpha+B}$ est, chez nous, assez régulier, et l'intervalle moyen est du même ordre de grandeur que la précision avec laquelle les auteurs précédents définissent les niveaux du bore (0,2 MeV environ); par suite, si nous nous fixons une valeur constante représentant par exemple un niveau d'excitation, il est possible dans nos mesures de faire correspondre à une série de maxima de forte énergie une série de maxima d'énergie moindre qui représenterait alors les groupes de transition; mais, avec la remarque précédente, on se rend compte que cette opération reste valable quelle que soit la valeur constante adoptée. Nous n'excluons pourtant pas la possibilité d'un tel processus, car sur nos courbes nous trouvons une forte proportion de particules d'énergie faible, ce que l'on pourrait comprendre en supposant que l'énergie d'un neutron très rapide ne se concentre que partiellement sur la particule α émise et que le noyau de bore reste excité dans beaucoup de cas. Nous admettons, néanmoins, que les valeurs obtenues par Maurer dans la réaction inverse ($B^{11} + \alpha \rightarrow N^{14} + n$) correspondent chez nous à des transmutations sans excitations du noyau final : groupes situés à 1,40-2,05-2,78-3,33-3,76. Seule une étude du spectre de rayons γ pourra nous renseigner sur les états d'excitation du bore, mais, jusqu'à présent, notre dispositif expérimental ne s'est pas prêté à l'observation simultanée des deux phénomènes.

Nous n'avons pas pu également distinguer la part de la réaction à protons dans le nombre total des désintégrations observées; il n'est pas impossible qu'une telle réaction intervienne pour expliquer les maxima de faible énergie (0,6 à 1,5 MeV), car la pénétrabilité de la barrière de potentiel est plus grande pour les protons que pour les particules α ([10] note annexe de M. Guido Beck). La réac-

tion (n, p) est exoénergétique : $Q = + 0{,}6$ MeV; si les maxima les plus bas sont imputables à cette réaction, les neutrons qui en sont responsables doivent avoir une énergie sensiblement plus basse que dans la réaction (n, α), qui est endoénergétique $Q = - 0{,}35$ MeV; pour le groupe à 0,60 MeV, les neutrons seraient lents. Il sera intéressant de se rendre compte si des groupes moins énergiques encore apparaissent, et de préciser, mieux que nous ne l'avons fait jusqu'alors, la part des neutrons lents dans la structure des groupes les plus bas. Signalons qu'étant données les dimensions actuelles de la chambre d'ionisation et la pression d'azote utilisée, seuls des protons d'énergie inférieure à 2 MeV peuvent avoir leur parcours entier dans la chambre. Il ressort enfin des mesures de Baldinger et Huber [7] que la section efficace de la réaction (n, p) est environ quatre fois moindre que celle de la réaction (n, α), pour des neutrons d'énergie voisine de 2,8 MeV :

$$\sigma_{(n,\alpha)} = 1{,}6.10^{-25}\ \text{cm}^2, \qquad \sigma_{(n,p)} = 0{,}4.10^{-25}\ \text{cm}^2.$$

2. Ces réserves faites, nous supposerons, pour la suite de notre exposé, que tous les maxima correspondent à des niveaux de résonance du compound N^{15}. Nous donnons, dans le tableau suivant, la série complète de 32 niveaux, par énergie croissante de 0,6 à 7 MeV; nous avons calculé la valeur absolue des termes E_T par rapport à l'état fondamental, en prenant comme bilan énergétique $Q = - 0{,}35$ MeV et comme énergie de liaison de la particule α au noyau N^{15} : 11,1 MeV.

$E_{\alpha+B}$	E_T	$E_{\alpha+B}$	E_T	$E_{\alpha+B}$	E_T	$E_{\alpha+B}$	E_T
0,60	11,64	2,05	12,99	3,46	14,31	4,98	15,73
0,75	11,78	2,25	13,18	3,63	14,47	5,57	16,00
0,90	11,92	2,42	13,34	3,76	14,58	5,58	16,29)
1,05	12,06	2,60	13,50	4,02	14,82	(6,04)	(16,71)
1,25	12,24	2,78	13,67	4,20	15,00	(6,22)	(16,88)
1,40	12,38	3,03	13,91	4,36	15,15	(6,41)	(17,06)
1,60	12,57	3,18	14,05	4,66	15,43	(6,66)	(17,30)
1,75	12,71	3,33	14,18	4,82	15,57	(7,00)	(17,61)

3. Nous avons déjà indiqué que l'intervalle entre niveaux est sensiblement constant : 0,20 MeV en moyenne, ce qui conduit à une largeur partielle Γ_α de l'ordre de 100 000 eV [10]; nos mesures récentes ne confirment donc pas l'aspect que présentaient nos premiers enregistrements où l'intervalle semblait croître avec l'énergie depuis 0,6 jusqu'à 3,5 MeV, la densité semble, au contraire, à peu près égale aux grandes et aux faibles énergies.

Nous signalons que Szalay et Maurer ont donné une suite de niveaux relatifs au noyau compound N^{14} déduits de la réaction $B_5^{10} + \alpha \rightarrow N^{14} \rightarrow N_7^{13} + n$; l'espacement moyen est 0,3 MeV environ, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur voisin de l'intervalle mesuré par nous (pour N^{15}), pour des énergies d'excitation comparables.

Nous avons cherché également à comparer notre intervalle moyen aux valeurs théoriques que l'on peut calculer à partir des divers modèles nucléaires actuellement proposés [8] :

a. En supposant les corpuscules nucléaires libres de toute liaison, c'est-à-dire en traitant le noyau comme un mélange de deux gaz formés de protons et de neutrons, l'espacement D pour une énergie d'excitation U de 15 MeV ($E_{\alpha+B} \# 4$ MeV) serait, au maximum, de 30 000 V, valeur manifestement inférieure à notre résultat.

b. En supposant les particules nucléaires douées de liaisons analogues à celles des électrons dans les métaux, on obtient :

Pour $U = 13$ MeV ($E_{\alpha+B} \# 2$ MeV)	$D = 600\,000$ volts	$J = 0$
	$D = 200\,000$	$J = 1$
	$D = 120\,000$	$J = 2$
Pour $U = 15$ MeV ($E_{\alpha+B} \# 4$ MeV)	$D = 425\,000$	$J = 0$
	$D = 140\,000$	$J = 1$
	$D = 85\,000$	$J = 2$

(J étant le moment angulaire du noyau N^{15}).

Il y a ici désaccord entre l'espacement sensiblement constant de nos niveaux et leur répartition théorique qui en fait prévoir un nombre croissant assez rapidement avec l'énergie.

c. En prenant enfin comme modèle celui de la goutte liquide, ce qui suppose de fortes interactions entre constituants nucléaires, le calcul donne, pour $U = 15$ MeV, $D = 1\,000$ V, valeur considérablement plus faible que la nôtre. Dans ce dernier cas, le désaccord entre théorie et expérience a déjà été observé à d'autres occasions pour les noyaux légers (A inférieur à 50 par exemple), car pour un petit nombre de corpuscules nucléaires, les hypothèses sur l'analogie avec la goutte liquide ne sont plus valables.

4. Nos mesures se prêtent mal à la détermination de la section de choc de la transmutation (n, α), car le faisceau de neutrons a un spectre de vitesses inhomogène et mal connu. Nous pouvons pourtant faire une estimation grossière du nombre de neutrons traversant par seconde la chambre d'ionisation, dont l'énergie soit comprise entre 2,6 et 3,0 MeV, de façon que l'on puisse les comparer à ceux utilisés par Baldinger et Huber : admettons qu'une source Radon-Be émette 20 000 neutrons-sec^{-1}, de toutes énergies, par millicurie et dans un angle solide 4π, et que seulement 1 pour 100 de ceux-ci ait l'énergie indiquée; avec une source de 300 m³ et un angle solide moyen utile de 1/600e de 4π environ, nous obtenons une émission de 10^2 n-sec^{-1}; l'un de nos enregistrements fait avec une chambre de 2,5 cm de profondeur et 4 kg de pression nous fournit 3.10^{-2} transmutation-sec^{-1}. Nous en déduisons $\sigma \# 4.10^{-25}$ cm², soit environ le double de la valeur donnée par Baldinger et Huber. Notre résultat donne l'ordre de grandeur (à un facteur 3 ou 5 près, peut-être), de la section moyenne sur une bande d'énergie comprenant 2 ou 3 niveaux, tandis

que la valeur des auteurs précédents n'intéresse qu'un domaine bien plus étroit, d'une largeur comparable à celle de l'une de nos raies de résonance.

5. Plusieurs niveaux existent à des énergies voisines et supérieures à celle de la barrière de potentiel de B^{11} (environ 4 MeV); cette observation semble un appui important à l'hypothèse de N. Bohr que dans le choc entre un noyau et une particule rapide l'énergie incidente commence par se disséminer sur tous les corpuscules nucléaires et ne se localise pas immédiatement sur la particule projetée; c'est une démonstration expérimentale intéressante de ce qu'il est nécessaire de ne plus considérer la transmutation comme un problème de choc entre deux corps et que nous devons, pour des énergies d'excitation supérieures à 15 MeV, envisager un noyau complexe, constitué dans le cas de l'azote, de 15 corpuscules.

6. Nous chercherons enfin à rapprocher nos résultats des indications données sur les états quantiques du compound N^{15} par la diffusion anomale

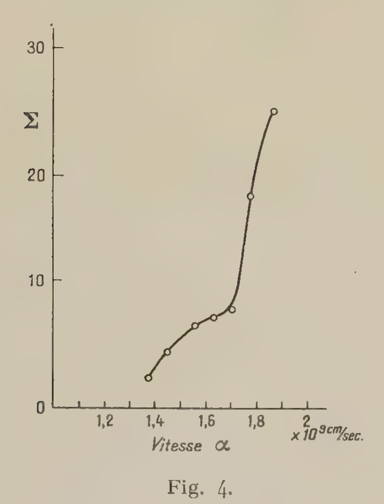


Fig. 4.

de particules α sur du bore : $B^{11} + \alpha \rightarrow N^{15} \rightarrow B^{11} + \alpha$; nous publions la courbe de Riezler [9] (*fig.* 4) qui se rapporte à la diffusion sous grand angle, et résumons les déductions faites par M. G. Beck [10] à l'occasion de nos mesures précédentes (énergies inférieures à 3,5 MeV) : la seule diffusion potentielle ne peut pas expliquer les grandes valeurs du rapport $\sum = \frac{\text{diffusion observée}}{\text{diffusion théorique de Rutherford}}$, ni ses variations en fonction de la vitesse des particules incidentes; il faut admettre, par conséquent, une diffusion de résonance due aux niveaux de N^{15}, mais, étant donnée la multiplicité de ces niveaux, les valeurs Σ devraient varier périodiquement en fonction de la vitesse des particules; l'on comprend bien pourtant que cette structure périodique n'ait pas été mise en évidence par Riezler, car l'espacement de ses points expérimentaux est triple environ de l'intervalle qui existe entre nos niveaux. Nous ferons, en outre, les remarques suivantes (*fig.* 4) :

a. La diffusion anomale semble commencer à des énergies voisines de 2,5 MeV ($v = 1,3 \cdot 10^9$ cm/sec) (³), tandis que nous avons signalé des groupes encore moins élevés : nous sommes donc amenés à penser que les niveaux les plus bas ont un comportement différent des autres (réaction à protons par exemple).

b. La séparation des deux parties de la courbe de Riezler se fait à $v = 1,6$ à $1,7 \cdot 10^9$ cm/sec, soit $E_{\alpha+B} = 3,9$ à 4,4 MeV, c'est-à-dire à une énergie voisine de la barrière de potentiel. Le dernier point expérimental de Riezler correspond chez nous à $E_{\alpha+B} = 5,3$ MeV; c'est dire que toute la courbe est comprise dans le domaine où nos mesures sont les plus précises.

c. Pour rendre compte des deux parties ainsi délimitées, il faudrait, ou bien envisager une densité de niveaux trois fois plus forte au-dessus de $v = 1,7 \cdot 10^9$, qu'en dessous, ou bien admettre que les niveaux les plus élevés ont un moment cinétique moyen supérieur à celui des niveaux de petites énergies (Beck). Or, nos résultats ne font pas apparaître de densité croissante et tendent, par conséquent, à confirmer la deuxième hypothèse; des mesures ultérieures nous permettront, sans doute, d'élucider cette question importante, et nous espérons exposer, dans un prochain Mémoire, une possibilité d'ordonner les niveaux en tenant compte des moments cinétiques des noyaux N^{15}.

L'auteur exprime sa reconnaissance à M. le Professeur Thibaud, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, entrepris et poursuivi sous sa direction; il remercie également M. G. Beck pour la discussion de plusieurs résultats et Mme Lambert qui s'est chargée de l'extraction des ampoules de Radon.

(³) Si v est la vitesse de la particule α incidente, l'énergie $E_{\alpha+B}$ considérée dans un système où le centre de gravité serait au repos, est donnée par $E_{\alpha+B} = \frac{mv^2}{2} \frac{11}{15}$.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Thibaud et P. Comparat, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, p. 226 et 851; *J. de Physique*, 1939, n° **4**, p. 161.
[2] J. Thibaud, L. Cartan et P. Comparat, *Techniques actuelles en Physique nucléaire* (Gauthier-Villars, éditeur; 1938).
[3] A. Szalay, *Zeitsch. für Phys.*, 1939, **112**, p. 29.
[4] E. Wilhelmy, *Zeitsch. für Phys.*, 1937, **107**, p. 769.
[5] W. Maurer, *Zeitsch. für Phys.*, 1937, **107**, p. 721.
[6] G. Ortner et G. Protiwinsky, *Akademie der Wissenschaften in Wien*, 30 juin 1938.
[7] Baldinger et Huber, *Helvetica Physica Acta*, 1939, p. 330.
[8] H. A. Bethe, *Rewiews of Modern Physics*, 1937, **9**, p. 79.
[9] Riezler, *Proc. of the Roy. Soc. London*, 1931, **134**, p. 154.
[10] G. Beck, *J. de Physique*, 1939, n° **10**, p. 291.

SUR LA COLORATION ET LA LUMINESCENCE PRODUITES PAR LE RAYONNEMENT DU RADIUM DANS LES DIVERSES VARIÉTÉS DE QUARTZ

Par CHOONG SHIN-PIAW.

Institut du Radium de l'Académie nationale de Peiping
et de l'Université franco-chinoise de Peiping.

Sommaire. — On a mis en évidence des régularités et des anomalies concernant les phénomènes de coloration et de luminescence produits par le rayonnement du radium dans les différentes variétés de quartz à l'état cristallin et à l'état vitreux. D'autre part, on a étendu nos connaissances sur les propriétés thermiques et spectroscopiques des spécimens de quartz colorés.

Des observations complémentaires, en utilisant les rayons X et les radiations ultraviolettes comme sources excitatrices, ont révélé un changement de l'effet colorant avec la nature des radiations.

En profitant des résultats obtenus, on a pu éclaircir certains points sur la nature des couleurs et de la luminescence du quartz et sur la relation entre la coloration et la thermophosphorescence du quartz.

La coloration et la luminescence du quartz produites par le rayonnement du radium ont déjà fait l'objet de l'étude de plusieurs investigateurs, notamment de A. Bensaude et G. Costanzo [1], S. C. Lind et D. C. Bardwell [2] et J. Hoffmann [3]. Les travaux de ces auteurs se sont limités principalement à l'observation des effets produits soit dans le quartz cristallin et vitreux de la variété incolore, soit dans certaines variétés colorées à l'état cristallin. Puisque les effets colorant et luminescent produits dans les minéraux transparents et les sels sont généralement des phénomènes compliqués qui varient essentiellement avec l'état physique du corps et avec la nature des impuretés, pour comprendre mieux la nature de ces phénomènes dans le cas du quartz, il semble nécessaire de suivre attentivement leur changement en fonction de ces deux facteurs et aussi de connaître d'une façon précise certaines propriétés des pigments qui donnent naissance aux couleurs du quartz. C'est dans ce but que je me suis proposé d'étudier systématiquement : 1° les effets en question produits par le rayonnement du radium sur les différentes variétés de quartz dans leurs états cristallin et vitreux; 2° les propriétés thermiques et spectroscopiques des spécimens de quartz naturellement et artificiellement colorés. En vue de comparer les effets produits par le rayonnement du radium avec ceux produits par d'autres radiations, des observations complémentaires, en employant les rayons X et les rayons ultraviolets comme sources excitatrices, ont été faites.

Une partie des résultats obtenus sont en accord avec les observations connues. Pour la commodité de l'exposé et de la comparaison, il me paraît désirable de faire un rapport d'ensemble, aussi bien sur les phénomènes anciennement connus que sur les phénomènes nouveaux observés ici.

Partie expérimentale. — Les variétés de quartz qui ont été examinées sont les suivantes : le quartz enfumé, le citrin, le quartz rose et le quartz incolore. Les trois premiers proviennent de Haichow, en Kiangsu (Chine), et le dernier est importé du Brésil. Les spécimens de quartz fondu de chaque variété ont été fabriqués, à partir des cristaux, à l'aide d'une flamme de gaz-oxygène.

Le sel de radium utilisé, pesant 50 mg environ, était enfermé dans un tube de platine à paroi de 0,5 mm d'épaisseur. A cause de l'absorption de la paroi, il est certain que les effets colorant et luminescent observés étaient dus aux rayons γ et aux rayons β de conversion externe, les rayons α et la presque totalité des rayons β provenant directement du radium et de ses dérivés étant arrêtés par la paroi de platine. Dans les expériences, les spécimens de quartz à irradier étaient placés sur le tube de radium. Le temps d'irradiation varie suivant les cas de 30 à 50 jours.

Les rayons X destinés à produire les effets colorant et luminescent étaient fournis par un tube démontable avec anticathode de cuivre dont le régime de fonctionnement était de 10 mA sous 50 kV.

Les radiations ultraviolettes employées pour produire les effets en question et aussi pour étudier les spectres d'absorption des spécimens de quartz colorés étaient fournis par un tube à hydrogène du modèle Chalonge et Lambrey. Ce tube, qui avait une puissance de 1 kW environ, était fermé à un bout par une fenêtre de quartz et à l'autre bout par une fenêtre de fluorine. Pour irradier le quartz, on mettait souvent les spécimens au contact avec l'une des fenêtres afin d'éviter autant que possible la perte des radiations de courtes longueurs d'onde due à l'absorption de l'air. Suivant le genre de fenêtre où sont placés les spécimens on pouvait faire varier l'étendue du domaine des radiations utilisées.

On disposait d'un grand spectrographe en quartz du modèle Littrow pour étudier les spectres d'absorption des spécimens colorés et d'un spectrographe à fluorine pour comparer les limites de transparence des spécimens décolorés et incolores de différentes variétés. Le spectre d'étincelle condensée de l'argent a été employé comme repère pour la comparaison des limites. L'ampoule à étincelle était d'un type voisin de celle qu'ont réalisée L. et E. Bloch [4]. L'étincelle éclatait dans l'hydrogène à la pression

atmosphérique, l'épaisseur de gaz à traverser avant d'arriver à la fenêtre de fluorine qui séparait l'ampoule et le spectrographe était de 4 cm environ.

Les plaques photographiques utilisées pour la région ultraviolette de courtes longueurs d'onde étaient des plaques ordinaires sensibilisées par le salicylate de sodium, suivant le procédé décrit par J. Terrien [5].

Résultats : Coloration. — Lorsqu'on expose un spécimen de quartz de quelques millimètres d'épaisseur au rayonnement du radium, le phénomène de coloration, tel qu'on l'observe dans une direction perpendiculaire à celle du rayonnement, se développe de la façon suivante. La couche superficielle du quartz, en contact direct avec le tube de radium, devient rapidement colorée, sans que la coloration en profondeur soit sensiblement modifiée. Évidemment, ceci est la conséquence de l'action des rayons β sur la couche superficielle, ceux-ci sont comme l'on sait, beaucoup plus efficaces que les rayons γ pour la production de coloration. Après un temps relativement court, la coloration de la couche superficielle atteint sa limite de saturation et elle reste constante. Par contre, la coloration continue à pénétrer en profondeur en s'intensifiant. Il arrive un moment où elle gagne toute la masse du spécimen, et présente une teinte sensiblement uniforme.

a. Quartz cristallin. — Le rayonnement du radium a pour effet de foncer la couleur de la variété enfumée et de transformer les couleurs des variétés jaune et rose en couleur noire semblable à celle de la variété enfumée. Ce même rayonnement provoque une noirceur légère dans la plupart des cristaux de la variété incolore; mais il y a parfois des spécimens qui ne se colorent pas du tout. Dans le cas des spécimens décolorés, provenant des variétés colorées par un traitement de chauffage, la noirceur produite par le rayonnement est généralement aussi forte que celle des spécimens qui n'ont pas été auparavant décolorés.

b. Quartz fondu. — Les spécimens de quartz fondu fabriqués à partir des cristaux de différentes variétés sont transparents et incolores. Le rayonnement du radium produit généralement une coloration violette dans ces spécimens vitreux, au lieu d'une teinte enfumée, comme dans le cas du quartz cristallin. La densité de coloration maximum qu'on peut atteindre diffère de variété à variété. En général, l'effet est beaucoup plus fort dans les variétés colorées que dans l'incolore. On a cependant observé un cas exceptionnel où certains spécimens vitreux de la variété enfumée ne sont pas influencés par le rayonnement. La coloration dans les spécimens de la variété incolore est souvent irrégulière. Les parties colorées et incolores de cette variété sont séparées nettement dans la plupart des cas et forment des bandes distinctes.

Décoloration. — Les colorations naturelles et celles produites par le rayonnement du radium sur les variétés du quartz cristallin et fondu peuvent être supprimées plus ou moins facilement par la chaleur. Les colorations enfumée et violette produites artificiellement se décolorent avec une rapidité perceptible, respectivement vers 190° et 300° et très rapidement vers 400°. La variété enfumée naturelle, dont la teinte est plus persistante que celle produite artificiellement, commence à se décolorer vers 220°. La variété jaune ne perd pas sa couleur au-dessous de 500°. La teinte du quartz rose est la plus persistante de toutes. Bien que ce dernier perde assez rapidement la plupart de sa teinte vers 600°, il est nécessaire de le chauffer au-dessus de 700° pour le rendre complètement incolore.

Lorsque les colorations produites par le rayonnement du radium sont éliminées, les spécimens regagnent leur transparence originelle et ils peuvent être à nouveau colorés par le rayonnement. Apparemment, l'effet est réversible et sans fatigue.

A propos de la décoloration, les cas des variétés jaune et rose sont particulièrement intéressants. On observe que les cristaux de ces deux variétés qui ont été transformés en couleur enfumée par le rayonnement du radium peuvent regagner complètement leurs couleurs naturelles par un chauffage convenable. Ce fait paraît indiquer que le rayonnement du radium n'a pas en réalité modifié les pigments naturels des variétés en question et qu'il a tout simplement créé un pigment noir qui masque les teintes naturelles.

Thermophosphorescence. — Les variétés de quartz en question ne possèdent pas originairement la propriété d'émettre de la lumière par chauffage. Cependant, elles acquièrent facilement cette propriété thermophosphorescente sous l'action du rayonnement du radium. A l'exception des cristaux de la variété rose, les spécimens cristallins et vitreux ainsi excités émettent des lumières bleuâtres vertes ou bleuâtres blanches. La variété rose est remarquable par le fait que son cristal (coloré ou décoloré) émet une phosphorescence orangée par chauffage; bien qu'à l'état vitreux, elle donne une lumière bleuâtre verte comme dans le cas des autres variétés.

Les spécimens du quartz qui ont été bien excités par le rayonnement du radium, phosphorescent brillamment à haute température. Il faut remarquer que la thermophosphorescence et les colorations artificielles du quartz ne disparaissent pas en même temps, pendant le chauffage. Par exemple, vers 400°, la première dure généralement une dizaine de minutes, tandis que les dernières disparaissent souvent dans les premières minutes de chauffage. A cause de la différence de persistance entre la thermophosphorescence et les colorations artificielles du quartz, il est possible de supprimer les dernières sans détruire complètement la première. Le temps nécessaire pour

la décoloration varie énormément avec la température de chauffage et aussi avec la nature des colorations considérées. Si l'on chauffe un spécimen de quartz fondu fortement coloré à 270° au lieu de 400°, il est nécessaire de prolonger le temps de chauffage de l'ordre de 1 min à 200 h environ, pour éliminer la coloration violette. Malgré un chauffage si prolongé, on trouve après le traitement qu'il reste toujours une proportion notable de thermophosphorescence dans le quartz. Des observations faites à 200° montrent que le quartz fondu violet ne perd pratiquement ni sa teinte, ni son pouvoir émissif de phosphorescence même après un chauffage de dix jours et que, par contre, le spécimen enfumé perd sa coloration en quelques heures, bien que sa thermophosphorescence ne paraisse pas se modifier sensiblement. Les phénomènes signalés ci-dessus semblent importants parce qu'on croit généralement que la coloration et la thermophosphorescence des minéraux et des verres disparaissent simultanément pendant le chauffage. Nous reviendrons sur ce problème vers la fin de cet article.

Fluorescence. — Lind et Bardwell (*loc. cit.*) ont indiqué d'une façon sommaire le résultat de leurs observations sur la fluorescence du quartz. D'après eux, le quartz ne fluoresce ni sous l'action des rayons β et γ, ni sous celle des rayons α. Je n'ai pas pu cependant confirmer ce fait; car, sans exception, tous les spécimens examinés montrent une fluorescence plus ou moins forte lorsqu'ils sont irradiés par les rayons β et γ du radium. La fluorescence émise par les spécimens à l'état cristallin et vitreux est bleuâtre verte ou bleuâtre blanche, sauf celle des cristaux de la variété rose. Les cristaux de cette dernière variété émettent une lumière orangée, comme dans le cas de la thermophosphorescence. En général, la fluorescence du quartz est plus forte à l'état vitreux qu'à l'état cristallin.

Coloration et thermophosphorescence produites par les rayons X et les radiations ultraviolettes. — L'étude des effets colorant et luminescent produits par le rayonnement du radium sur les différentes variétés de quartz, m'a conduit à examiner sommairement les effets produits par les rayons X et les rayons ultraviolets.

Nos observations ont mis en évidence que la coloration et la luminescence occasionnées par les rayons X sont à tous égards semblables à celles produites par les rayons β et γ. Apparemment, ces observations, en ce qui concerne la coloration, sont en contradiction avec celles de M. C. Reinhard et B. F. Schreiner [6]; puisque d'après ces auteurs, sous l'action des rayons X intenses le quartz fondu prend une couleur brune au lieu d'une couleur violette. Sans doute, on doit attribuer cette contradiction à la différence des impuretés présentes dans les échantillons utilisés.

L'effet de coloration produit par les radiations ultraviolettes est différent de celui du rayonnement du radium et des rayons X. On trouve que les radiations ultraviolettes provoquent une couleur brunâtre et non enfumée dans le cristal décoloré de la variété enfumée. Avec la puissance du tube à hydrogène employé, une irradiation de l'ordre de 30 h est nécessaire pour rendre cette coloration perceptible. La même durée d'irradiation n'amène ni dans le corps vitreux de la variété enfumée, ni dans les spécimens cristallins et vitreux des autres variétés une coloration quelconque.

Le phénomène le plus intéressant, à l'égard de la coloration, est que les radiations ultraviolettes possèdent un pouvoir décolorant sur la teinte enfumée occasionnée par le rayonnement du radium. Ce pouvoir paraît être très énergique, puisqu'une irradiation de 30 à 40 min suffit à éliminer la teinte en question. Quant à la couleur violette du spécimen vitreux, ces radiations ne la modifient pas même sous une pose très prolongée.

La thermophosphorescence, que produisent les radiations ultraviolettes, est essentiellement la même que celle donnée par le rayonnement du radium. Apparemment, le quartz fondu acquiert également bien la thermophosphorescence, soit sous l'action des radiations qui traversent la fenêtre en quartz du tube à hydrogène, soit sous l'action de celles qui sortent de la fenêtre en fluorine. Cependant, il n'en est pas ainsi dans le cas du quartz cristallin; puisque, dans ce dernier cas, la thermophosphorescence ne peut être obtenue que sous l'action des radiations qui sortent de la fenêtre en fluorine. Ce fait indique qu'on doit attribuer l'effet de thermophosphorescence du quartz cristallin aux radiations ultraviolettes de longueurs d'onde inférieures à λ 1850.

Propriétés spectroscopiques. — *a. Spectres d'absorption des spécimens colorés.* — Les spectres d'absorption des spécimens de quartz colorés ont été étudiés dans les régions visible et ultraviolette. Les spécimens naturellement colorés et ceux colorés en teinte enfumée par le rayonnement du radium absorbent les radiations d'une façon continue dans les régions intéressées. Le quartz fondu coloré par le rayonnement du radium ou par les rayons X est le seul qui possède une bande d'absorption. Cette bande qui, à ma connaissance, n'a pas été signalée, se trouve dans la région ultraviolette. Elle s'étend environ de λ 2850 à λ 3200 avec son maximum vers λ 3000, comme en témoigne la figure ci-après. La couleur violette du spécimen provient de l'absorption relativement plus forte dans la partie de grandes longueurs d'onde de la région visible du spectre.

b. Limites de transparence des spécimens décolorés. — Après avoir examiné les spectres d'absorption des variétés colorées, il a semblé intéressant de comparer la transparence ultraviolette, ou plutôt la limite de transparence des spécimens décolorés de ces variétés avec ceux de la variété incolore. Une telle comparaison a été faite pour les spécimens à l'état cris-

tallin, aussi bien qu'à l'état vitreux. Les spécimens cristallin et vitreux correspondants sont pris dans les mêmes morceaux de quartz pour éviter la différence éventuelle des quantités d'impuretés qui pourraient s'y trouver. Les spécimens utilisés sont tous de 1 cm d'épaisseur. Les figures 2 et 3 contiennent les spectrogrammes des spécimens respectivement à l'état cristallin et à l'état vitreux.

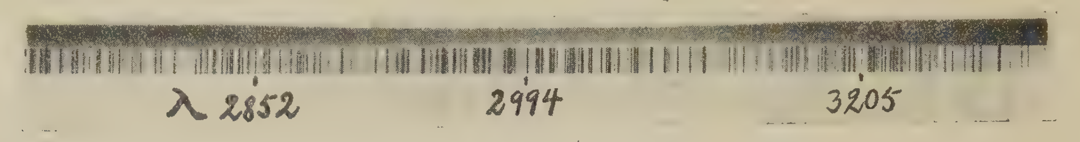


Fig. 1. — Bande d'absorption du quartz fondu violet.

On constate, d'après les figures ci-après que les spécimens décolorés des variétés colorées sont beaucoup moins transparents que ceux de la variété incolore dans la région ultraviolette de courtes longueurs d'onde. En passant de la variété incolore naturelle aux variétés décolorées artificiellement, la limite recule de λ 1820 à λ 2230 environ. Parmi les variétés colorées, la variété enfumée est la plus transparente et la variété rose la moins. Évidemment, la limite de transparence dépend de la quantité et aussi de la nature des impuretés; par conséquent, elle est sujette à varier d'échantillon à échantillon d'une même variété. Les valeurs indiquées dans les figures qui représentent les limites de certains échantillons particuliers, nous donnent tout simplement un ordre de grandeur pour les différentes variétés.

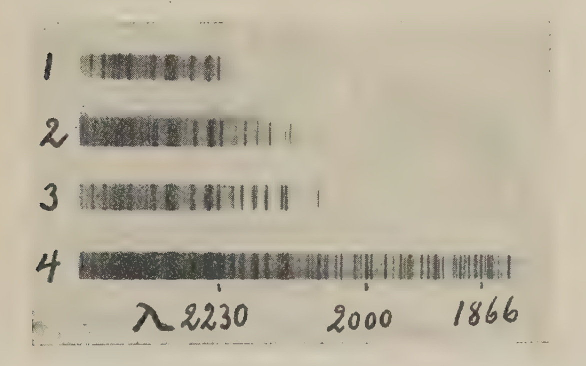


Fig. 2. — Spectres d'étincelle de Ag montrant les limites de transparence des cristaux des variétés : **1**, rose; **2**, jaune; **3**, enfumée; **4**, incolore.

En comparant les spectrogrammes correspondants à une même variété des figures 2 et 3, on voit que les cristaux sont généralement un peu plus transparents que les matériaux vitreux et que cette différence de transparence est exceptionnellement grande dans le cas de la variété jaune. Une variation légère de transparence provenant du changement d'état physique telle que celle des variétés incolore, enfumée et rose paraît être imputable à l'*effet de diffusion moléculaire* qui est, comme l'on sait, bien plus grand à l'état vitreux qu'à l'état cristallin. Quant à la variation de transparence de la variété jaune, elle semble trop grande pour être explicable par le même effet. On doit probablement attribuer la plus grande partie de cette variation au changement de certaines impuretés absorbantes.

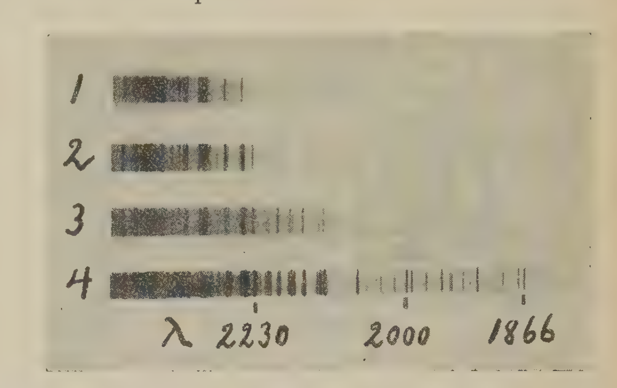


Fig. 3. — Transparence des mêmes matériaux, à l'état vitreux.

Discussion. — Les observations précédentes nous ont permis de reconnaître des régularités et des anomalies concernant les phénomènes colorant et luminescent produits par certaines espèces de radiations sur les diverses variétés de quartz. Elles nous ont permis également de connaître certaines propriétés des pigments qui donnent naissance aux teintes du quartz. Avec ces connaissances expérimentales, il est possible d'éclaircir certains problèmes concernant la nature des colorations et de la luminescence produites par les rayons ionisants et de fixer la relation entre le phénomène de coloration et celui de thermophosphorescence.

E. F. Holden [7] a assimilé le pigment de la variété enfumée naturelle du quartz à celui qui est produit au laboratoire par le rayonnement du radium. D'après lui, il y a une possibilité que la coloration de la variété enfumée soit due aux atomes de silicium, libérés sous l'action des radiations des corps radioactifs pendant de longues époques géologiques. Cette assimilation paraît invraisemblable, pour la raison que la coloration enfumée produite au laboratoire est incontestablement moins persistante que celle de la variété enfumée naturelle par rapport à la chaleur. Le fait que les spécimens de quartz cristallin et vitreux de la variété incolore se colorent généralement beaucoup moins fort que ceux des autres variétés et qu'il y a souvent des spécimens qui ne se laissent pas influencer du tout par les

radiations ionisantes, nous fait penser que ni la couleur enfumée artificielle du quartz cristallin ni celle violette du quartz vitreux ne peuvent être attribuées aux atomes ou aux ions du silicium. J. Hoffmann (*loc. cit.*) a attribué la couleur violette du quartz vitreux aux ions ferreux et ferriques en présence de titane ou de zirconium. D'après cet auteur, il est peu probable que la couleur du quartz fondu soit due aux ions ou atomes du manganèse, bien que les verres sodo-calciques, décolorés au manganèse, prennent aussi, sous l'action du rayonnement du radium, une teinte violette. On doit signaler que la bande d'absorption caractéristique du quartz fondu violet se trouve fâcheusement dans la région d'absorption ultraviolette des verres en question; autrement, on pourrait décider sans ambiguïté, par voie spectroscopique, si le pigment des verres et celui du quartz sont différents en nature.

On a déjà mentionné que la luminescence produite par les rayons ionisants dans la variété rose change avec l'état physique du corps (orangée à l'état cristallin et bleuâtre verte à l'état vitreux) et que, dans le cas des autres variétés, les lumières de fluorescence et de thermophosphorescence émises par les spécimens cristallins et vitreux sont toutes bleuâtres vertes ou bleuâtres blanches. Ces faits montrent que certaine impureté et parfois aussi l'état physique du corps jouent un rôle important dans l'effet de luminescence. Puisque, dans la plupart des cas, cet effet ne se modifie pas avec l'état physique, on a des raisons de croire que la modification observée dans le cas de la variété rose est due au fond à la transformation chimique de l'impureté. Probablement une hypothèse semblable est applicable au cas de l'effet colorant du quartz qui, comme on sait, varie aussi avec l'état physique du corps.

Il est connu depuis longtemps que les radiations ionisantes produisent des effets de coloration et de thermophosphorescence sur beaucoup de minéraux, de sels et de verres. Puisque ces deux effets sont fréquemment produits dans les mêmes substances et disparaissent simultanément pendant le chauffage, il est naturel de chercher une cause commune pour les deux. La théorie d'un *effet photoélectrique interne* a été généralement adoptée. D'après cette théorie, certains électrons des molécules qui absorbent l'énergie des radiations ionisantes se déplacent sur des niveaux métastables où ils produisent (ou ne produisent pas) une coloration et le retour de ces électrons aux niveaux normaux, par suite d'une agitation thermique par exemple, entraîne une émission de la phosphorescence et une perte de la coloration. Suivant cette théorie, il est naturel d'associer le phénomène de la décoloration avec celui de la thermophosphorescence. Cependant, il a été signalé par S. C. Lind [9] que ceci n'est pas toujours vrai. Il donne comme exemple les cas de certains verres ordinaires et du quartz fondu. D'après lui, la coloration violette produite par le rayonnement du radium dans ces deux substances ne disparaît pas au-dessous de 500° et, par contre, leur propriété de thermophosphorescence peut être supprimée à 200°. Cette observation de Lind sur le quartz fondu est évidemment en contradiction avec le résultat obtenu par moi; puisque j'ai mis en évidence que c'est la propriété de thermophosphorescence et non pas la coloration du quartz qui est la plus persistante par rapport à la chaleur.

Ce désaccord m'a conduit à faire une comparaison soigneuse des propriétés thermiques du pigment violet du quartz fondu et de celui du verre ordinaire. Les résultats sont sommairement décrits comme il suit : 1° sous les mêmes conditions de traitement, la durée et l'intensité de la thermophosphorescence du quartz fondu sont incontestablement plus grandes que celles du verre; 2° en accord avec l'observation de Lind, à 200°, la coloration violette du verre ne disparaît pas, bien que sa propriété de thermophosphorescence disparaisse assez rapidement. Dans le cas du quartz fondu, comme on l'a mentionné plus haut, ni la coloration, ni la thermophosphorescence ne sont modifiées sensiblement, même pour un temps de chauffage très prolongé; 3° après un chauffage de 200 h environ à 270°, la coloration du quartz fondu disparaît complètement; mais il reste encore une quantité notable de thermophosphorescence; 4° la teinte violette du verre commence à se décolorer vers 350°. L'ensemble des observations qui précèdent permet de comprendre qu'il existe de nombreuses divergences entre les propriétés du quartz fondu violet et celles du verre ordinaire violet excités par le rayonnement du radium.

Pendant toutes mes recherches, M. Eugène Bloch, directeur du Laboratoire de Physique à l'École Normale supérieure, et M. Léon Bloch, Maître de Recherches n'ont pas cessé de me prodiguer de Paris des encouragements. Je tiens à leur exprimer ici ma vive reconnaissance. C'est pour moi un devoir de remercier le Dr S. S. Lu qui m'a permis d'utiliser son installation de rayons X et M. Chang Yuan-Lung qui m'a aidé à exposer des spécimens de quartz aux rayons X.

Manuscrit reçu le 5 avril 1940.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] A. Bensaude et G. Costanzo, *J. de Physique*, 1922, **3**, p. 384.
[2] S. C. Lind et D. C. Bardwell, *J. Franklin Institute*, 1923, **196**, p. 381.
[3] J. Hoffmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1931, **197**, p. 29.
[4] Léon et Eugène Bloch, *J. de Physique*, 1921, **2**, p. 229.
[5] J. Terrien, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, p. 211.
[6] M. C. Reinhard et B. F. Schreiner, *J. Phys. Chem.*, 1928, **32**, p. 1886.
[7] E. F. Holden, *Ann. Mineral.*, 1925, **10**, p. 203.
[8] P. Gilard et A. Lecrenier, *Chim. et Ind.*, 1930, p. 1035.
[9] S. C. Lind, *J. Phys. Chem.*, 1920, **24**, p. 442.

SUR LA DIFFUSION ET LA NATURE DU RECUL RADIOACTIF

Par Mlle C. CHAMIÉ et M. TSIEN SAN-TSIANG.
Institut du Radium.

Sommaire. — Les mesures au compteur ont permis de prolonger la courbe de diffusion du recul radioactif dans l'air à des distances dix fois plus grandes que celles explorées dans les travaux antérieurs. Cette courbe confirme le caractère spécial de la diffusion du recul. Les atomes de recul qui diffusent dans l'air à partir du dépôt actif du thorium Th sont des atomes de thorium C'' Th C''. Le Th $(B + C)$ est extrait par des champs élevés dans une proportion très faible : Th $(B + C)$: Th $C'' = 1 : 10^5$.

Les plaques exposées au-dessus d'une source de Rd Th ne montrent, après la décroissance du dépôt actif du Th, qu'une activité très faible qui ne dépasse pas 10^{-6} de l'activité de Th$(B + C)$.

Des travaux antérieurs [1] ont montré que la diffusion des atomes de recul dans l'air se distingue de la diffusion des gaz. D'après ces travaux, 8 pour 100 seulement d'atomes de Th C'', rejetés par recul α du Th C, peuvent être recueillis sur un récepteur non chargé se trouvant à une distance de la source inférieure au parcours du recul; la quantité d'atomes recueillie décroît extrêmement vite avec l'augmentation de la distance; d'autre part, pour des distances de l'ordre de 1 cm, un champ électrique très élevé (800 V/cm) est nécessaire pour en extraire au maximum 30 pour 100. Pour expliquer ces expériences, M. P. Langevin [2] a proposé une théorie d'après laquelle les atomes projetés par recul sont réadsorbés par la source, et la faible fraction d'atomes qui échappent à cette réadsorption est adsorbée par la plaque réceptrice de telle manière que la densité en atomes de recul entre les deux plaques — source et récepteur — est pratiquement nulle. M. P. Langevin a choisi pour l'équation différentielle de la diffusion du recul des conditions nouvelles conduisant à une loi hyperbolique de la diffusion qui a été vérifiée expérimentalement pour des distances jusqu'à 2,5 mm [3].

Le but du présent travail était de compléter les expériences précédentes par des mesures au compteur. La sensibilité extrême du compteur permet de prolonger les courbes de diffusion à des distances dix fois plus grandes, et permet de suivre plus longtemps les courbes de la décroissance du recul pour identifier sa nature.

Les expériences ont été faites avec du dépôt actif du Th recueilli sur une plaque en or (25 cm²), exposée à l'activation du Thoron pour 16 h à 5 cm au-dessus d'une préparation de Rd Th. Pendant la durée de cette activation, la plaque en or a été portée à un potentiel de — 450 V. La préparation de Rd Th était équivalente en rayons γ à 2,5 mg de Ra et avait comme support matériel de l'hydrate ferrique préparé plusieurs années auparavant d'après la méthode de O. Hahn [4]. L'activité du Th $(B + C)$ recueilli dans ces conditions était équivalente en rayons γ à 0,7 mg de Ra.

Les mesures de l'activité recueillie par recul ont été faites en rayons β avec un compteur dont les parois étaient en aluminium de 0,1 mm d'épaisseur.

1. **Diffusion du recul.** — En faisant varier la distance entre un disque récepteur de 5 cm de diamètre et la source — plaque en or portant

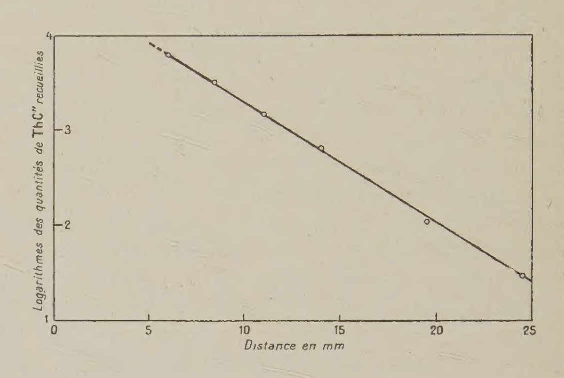


Fig. 1.

le Th $(B + C)$ — nous avons obtenu la courbe de la figure 1, qui représente la variation du logarithme de l'activité que reçoit le récepteur en fonction de la distance, dans la région de 0,5 cm à 2,5 cm qui n'a pas été explorée précédemment. Cette courbe est une droite, on peut donc appliquer à la diffusion du recul dans cette région la formule

$$N = N_0 e^{-kx}$$

qui exprime, par une fonction exponentielle, la décroissance du nombre d'atomes N en fonction de la distance x. D'après cette courbe, on trouve $k = 3$ cm^{-1}.

Supposons qu'on puisse appliquer au Th C'' la loi de la diffusion de l'émanation avec les conditions qu'elle implique :

$$N = N_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x}$$

où λ serait la constante radioactive du Th C'' et D le coefficient de diffusion. On peut poser

$$k = \sqrt{\frac{\lambda}{D}},$$

on trouve alors, pour le coefficient de diffusion

de Th C'' rejeté dans l'air par recul α, à partir du Th C à 20°,

$$D = \frac{\lambda}{k^2} = \frac{3{,}73.10^{-3}}{3^2} = 0{,}4.10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}.$$

Ce nombre est environ mille fois plus faible que le coefficient de diffusion des gaz. Ainsi, par exemple, M. A. Debierne [5] avait trouvé, pour l'actinon, $D = 0{,}112\ \text{cm}^2/\text{sec}^{-1}$. On voit que, malgré l'analogie que présente le phénomène de la diffusion du recul avec la diffusion des gaz, les coefficients de diffusion n'ont pas le même ordre de grandeur. Si les coefficients de diffusion sont inversement proportionnels aux racines carrées des poids moléculaires, alors la valeur de D, obtenue pour le Th C'', indiquerait un poids moléculaire très élevé de l'ordre de 10^6, on est donc en présence d'une diffusion de groupements polyatomiques.

En comparant ces résultats à ceux signalés précédemment, la diffusion du recul nous apparaît sous l'aspect suivant : pour des distances très faibles entre le récepteur et la source, ne dépassant pas 2,5 mm, la diffusion suit la loi hyperbolique de M. P. Langevin. Mais quand cette distance augmente, un nouveau facteur intervient : l'atome de recul projeté et non réadsorbé par la source a alors plus de probabilité de rencontrer sur son trajet des ions ou des molécules quelconques pour s'y associer avant d'arriver au disque récepteur. Les atomes de recul non adsorbés par la source sont donc adsorbés par des gros assemblages d'atomes qui se forment dans l'atmosphère fortement ionisée, et arrivent sur le récepteur alourdi par ces véhicules polyatomiques. La diffusion suit alors la loi exponentielle avec un coefficient de diffusion très faible. Quand le récepteur est très rapproché de la source, les atomes de recul y sont adsorbés avant d'être captés par ces véhicules, et la diffusion vérifie alors la théorie de M. P. Langevin.

2. **Nature des atomes de recul**. — A. Cas de la diffusion. — Les courbes de la décroissance de l'activité recueillie par le disque, à partir des distances de 1 cm, montrent que les atomes qui y arrivent par diffusion appartiennent exclusivement au Th C'', ce qui prouve que, seul, le Th C'' diffuse dans l'air sans entraîner de groupements de Th B que contient la plaque source.

B. Cas de l'extraction du recul par un champ. — Pour des champs faibles où le récepteur est porté au potentiel négatif et la source est au sol, ainsi que pour des activations au recul de durée courte, les courbes de la décroissance de l'activité sont dues également au Th C'' pur. La courbe de la figure 2, obtenue avec une distance de 2,5 cm, potentiel — 90 V, montre qu'aucune trace d'activité résiduelle n'est observable jusqu'à la limite des mesures possibles. Cette courbe met en évidence la précision avec laquelle les mesures des activités extrêmement faibles ont pu être faites au compteur.

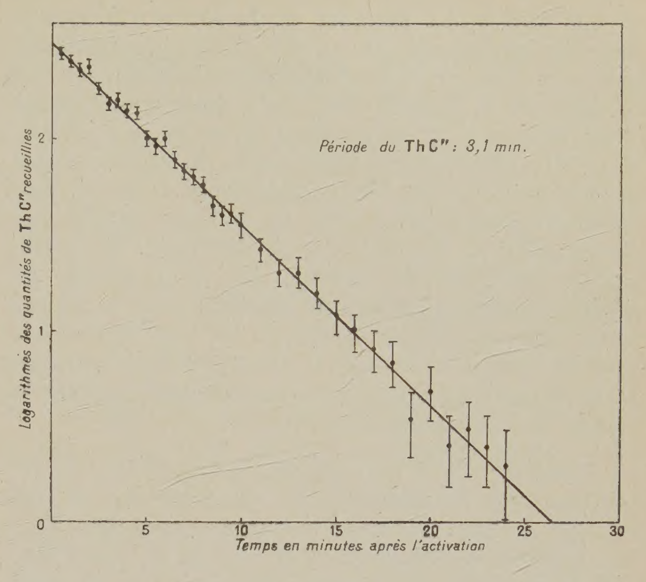


Fig. 2.

Pour des champs plus forts (entre 250 et 500 V/cm) on peut observer, vers la fin de la décroissance du Th C'', la présence de Th $(B + C)$. Les deux courbes de la figure 3 le mettent en évidence. En extrapolant l'activité résiduelle du Th $(B + C)$ à l'origine, on trouve, avec plusieurs expériences, que sa proportion est très faible :

$$\text{Th}(B + C) : \text{Th}\,C'' = 1 : 10^5.$$

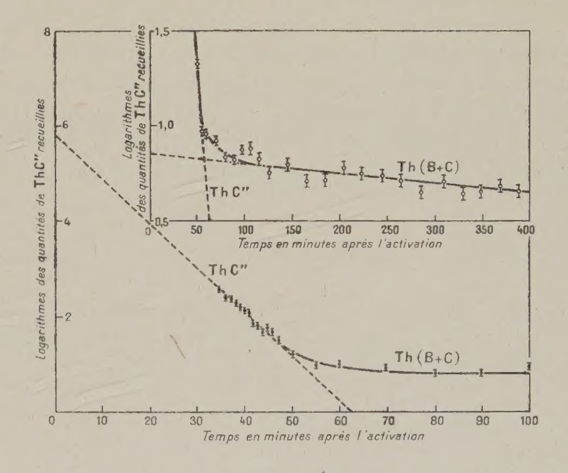


Fig. 3.

Lawson [6] l'avait expliqué par l'entraînement de groupements d'atomes avec le recul. L'un de nous a montré [7], en effet, que le dépôt actif est réparti

sur son support à l'état de groupements d'atomes. Jedrzejowsky [8] avait montré que ces groupements peuvent se transporter sur un récepteur se trouvant à une très petite distance de la source. Il nous a semblé intéressant de savoir si ces groupements peuvent diffuser dans l'air quand le récepteur est éloigné de la source. Pour cela nous avons purgé l'air au-dessus de la source par un champ intense immédiatement avant l'activation au recul et nous avons obtenu, pour la décroissance du recul, une courbe superposable à celle de la figure 3 sans que la quantité de Th $(B + C)$ ait diminuée. Il semble qu'en l'absence du champ, les groupements ne s'élèvent pas suffisamment au-dessus de la source pour pouvoir diffuser dans l'air et sont réadsorbés par la source, tandis que le champ extrait les groupements qui ont été projetés uniquement pendant la durée de l'activation au recul.

Remarque. — Si l'on compare la quantité de Th C'' obtenue par diffusion sur un récepteur non chargé à 1 cm de la source avec la quantité recueillie dans les mêmes conditions avec un champ de 500 V/cm, on trouve que le rapport des activités est égal à 1 : 300. Par conséquent, dans le cas de la diffusion sans champ on peut affirmer que, dans les conditions de nos expériences, le récepteur reçoit du Th C'' pur, car s'il recevait du Th $(B + C)$, sa quantité en serait pratiquement négligeable avec la source que nous avons employée.

3. **Vérification de l'existence de l'activité résiduelle sur les plaques en or activées au thoron.** — V. Majer [9] avait signalé qu'en exposant à des distances de 1 à 2 mm une plaque au potentiel de — 120 V au-dessus d'une préparation de Rh Th, on pouvait observer par des mesures au compteur que le récepteur s'activait non seulement du dépôt actif, mais contenait également du Th X dont la teneur faisait 10 pour 100 de l'activité totale recueillie. Or, ce mode d'activation n'est pas une activation normale qui comprend l'extraction par le champ des atomes de recul expulsés dans l'air. En effet, pour des distances aussi faibles, la possibilité de contamination du récepteur par tout ce que contient la source devient très probable : des poussières quelconques ou même des fragments de matière active porteurs de charge positive sont entraînés par le champ intense et viennent se coller sur le récepteur chargé négativement. On peut prévoir que, pour des champs encore plus forts avec des distances faibles, la matière active serait transportée partiellement de la source sur le récepteur.

Reste à savoir si le Th X expulsé dans l'air par recul α à partir de la source de Rd Th diffuse dans l'air et peut être extrait par un champ dans les conditions d'activation normales de nos expériences.

Pour éclaircir cette question, nous avons mesuré au compteur, vers la fin de la décroissance du Th B, des plaques en or activées au thoron et contenant le dépôt actif du Th. Une activité résiduelle qui semblait rester constante était observable, mais son rapport à l'activité totale que le récepteur avait recueillie ne dépassait pas 10^{-7}. En rapprochant le récepteur à 1 cm de la source, ce rapport augmentait jusqu'à 10^{-6}. Si cette activité résiduelle peut être attribuée au Th X elle est pratiquement négligeable.

En ce qui concerne les disques activés par recul α à partir du dépôt actif du Th, ils étaient complètement dépourvus de l'activité résiduelle, qui pourrait être attribuée au Th X.

Manuscrit reçu le 28 avril 1941.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mlle C. Chamié, *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, p. 1107 et 1933, **197**, p. 1937; *Journ. de Phys. et Rad.*, 1934, **5**, p. 54-56 et 436-438.
[2] M. P. Langevin, *Journ. de Phys. et Rad.*, 1934, **5**, p. 57-60.
[3] Mlle C. Chamié, *loc. cit.*
[4] O. Hahn, *Applied radiochemistry*, 1936.
[5] A. Debierne, *Le Radium*, 1907, **4**, p. 213.
[6] R. W. Lawson, *Wien. Ber.*, 1919, **128**, p. 795; *Nature* 1919, **102**, p. 465.
[7] Mlle C. Chamié, *C. R. Acad. Sc.*, 1927, **184**, p. 1243; 1927, **185**, p. 770 et 1277; 1928, **186**, p. 1838; *Journ. de Phys. et Rad.*, 1929, **10**, p. 44.
[8] H. Jedrzejowsky, *C. R. Acad. Sc.*, 1929, **188**, p. 1043.
[9] Vladimir Majer, *Collection des Travaux chimiques de Tchécoslovaquie*, 1938, Collection X, nos **5-6**.